

Larisa-Marina-Elisabeth CHIRIGIU
Anca GĂNESCU
Liviu CHIRIGIU

Larisa-Marina-Elisabeth CHIRIGIU
Anca GĂNESCU
Liviu CHIRIGIU

CHIMIE ANALITICĂ

Ediție revizuită



Editura UNIVERSITARIA
Craiova, 2019

Referenți științifici:

Prof.univ.dr. Croitoru Octavian

Conf.univ.dr. Rău Gabriela

Copyright © 2019 Editura Universitaria

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

CHIRIGIU, LARISA-MARINA-ELISABETH

Chimie analitică / Larisa Marina Elisabeth Chirigiu, Anca Gănescu,
Liviu Chirigiu. - Ed. rev.. - București : Universitaria, 2019

Conține bibliografie

ISBN 978-606-14-1493-2

I. Gănescu, Anca

II. Chirigiu, Liviu

54

© 2019 by Editura Universitaria

Această carte este protejată prin copyright. Reproducerea integrală sau parțială, multiplicarea prin orice mijloace și sub orice formă, cum ar fi xeroxarea, scanarea, transpunerea în format electronic sau audio, punerea la dispoziția publică, inclusiv prin internet sau prin rețelele de calculatoare, stocarea permanentă sau temporară pe dispozitive sau sisteme cu posibilitatea recuperării informațiilor, cu scop comercial sau gratuit, precum și alte fapte similare săvârșite fără permisiunea scrisă a deținătorului copyrightului reprezintă o încălcare a legislației cu privire la protecția proprietății intelectuale și se pedepsesc penal și/sau civil în conformitate cu legile în vigoare.

CUPRINS

1. OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE	9
2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI	12
2.1. CARACTERISTICILE REACȚIILOR ANALITICE CALITATIVE	13
2.1.1. PERCEPTIBILITATEA	13
2.1.2. SELECTIVITATEA	13
2.1.3. SENSIBILITATEA	16
2.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR UTILIZATE ÎN CHIMIA ANALITICĂ	18
2.2.1. REACȚIILE PE CALE USCATĂ	18
2.2.2. REACȚIILE PE CALE UMEDĂ	27
2.3. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI	27
2.3.1. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ ACȚIUNE	27
2.3.1.1. Reactivi analitici indicatori de pH	27
2.3.1.2. Reactivi analitici indicatori redox	30
2.3.1.3. Reactivi analitici de adsorbție	33
2.3.1.4. Reactivi analitici de complexare	35
2.3.1.5. Reactivi analitici de precipitare	35
2.3.1.6. Reactivi analitici de fluorescență	35
2.3.1.7. Reactivi analitici catalitici	36
2.3.2. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ NATURA LOR	37
2.3.2.1. Reactivi analitici anorganici	37
2.3.2.2. Reactivi analitici organici	37
2.4. MASCAREA ȘI DEMASCAREA ÎN REACȚIILE ANALITICE	47
3. IONI	49
3.1. INFORMAȚII GENERALE	49
3.2. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE IONILOR	50
3.2.1. NUMĂRUL DE OXIDARE	50
3.2.2. RAZA IONILOR	50
3.2.3. STRUCTURA ELECTRONICĂ A IONILOR MONOATOMICI	51
3.2.4. CARACTERISTICA ENERGETICĂ A IONILOR	52
3.2.5. GEOMETRIA IONILOR POLIATOMICI	53
3.3. PROPRIETĂȚILE ANALITICE ALE IONILOR	54
3.3.1. POLARIZAȚIA IONILOR	54
3.3.2. FORMAREA DE COMBINAȚII COMPLEXE	56
3.3.3. FORMAREA DE PRECIPITATE	57
3.3.4. CULOAREA SUBSTANȚELOR	58
3.3.5. CARACTERUL ACIDO-BAZIC AL IONILOR	59
3.3.6. CARACTERUL REDOX AL IONILOR	60
3.3.7. MAGNETISMUL IONILOR	60
3.4. CLASIFICAREA ANALITICĂ A IONILOR	61
3.4.1. CLASIFICAREA CATIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE	61
3.4.1.1. Grupa I analitică de cationi – Grupa acidului clorhidric	62
3.4.1.2. Grupa a II-a analitică de cationi – Grupa hidrogenului sulfurat	64
3.4.1.3. Grupa a III-a analitică de cationi – Grupa sulfurii de amoniu	67
3.4.1.4. Grupa a IV-a analitică de cationi – Grupa carbonatului de amoniu	69
3.4.1.5. Grupa a V-a analitică de cationi	70
3.4.2. CLASIFICAREA ANIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE	71
4. ECHILIBRUL CHIMIC	73
4.1. REACȚII PARȚIALE ȘI REACȚII TOTALE	73
4.2. ABORDAREA TERMODINAMICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC	75

4.3. ABORDAREA CINETICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC	77
4.4. DEPLASAREA ECHILIBRELOR CHIMICE	79
4.4.1. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC	80
4.4.2. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC	81
4.4.3. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC	82
4.4.4. INFLUENȚA CATALIZATORILOR ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC	82
4.4.5. INFLUENȚA MEDIULUI DE REACȚIE ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC	83
4.5. CLASIFICAREA ECHILIBRELOR CHIMICE	83
4.6. TEORIA ELECTROLIȚILOR	85
4.7. TEORIA ELECTROLIȚILOR TARI	86
4.8. INFLUENȚA TĂRIEI IONICE ASUPRA CONSTANTEI DE ECHILIBRU	93
5. SOLUȚII. EXPRIMAREA CONCENTRAȚIILOR SOLUȚIILOR	95
6. ECHILIBRE CU TRANSFER DE PROTONI	98
6.1. TEORII ASUPRA ACIZILOR ȘI BAZELOR	98
6.2. CLASIFICAREA ACIZILOR ȘI BAZELOR	100
6.3. SĂRURILE	103
6.4. REACȚIA DE NEUTRALIZARE	103
6.5. AMFOLIȚI ACIDO-BAZICI	104
6.6. CALCULAREA CONCENTRAȚIEI IONILOR DE HIDROGEN, A pH-ULUI ȘI pOH-ULUI ÎN SOLUȚII DE ACIZI, BAZE, SĂRURI	104
6.6.1. Calcularea concentrație ionilor de hidrogen, a pH-ului și a pOH-ului apei pure	104
6.6.2. Calcularea pH-ului în soluții de acizi și baze	107
6.6.2.1. Calcularea pH-ului pentru soluții de acizi tari monobazici	107
6.6.2.2. Calcularea pH-ului pentru soluții de baze tari monoacide	108
6.6.2.3. Calcularea pH-ului pentru soluții de acizi slabi monobazici	110
6.6.2.4. Calcularea pH-ului pentru soluții de baze slabe monoacide	112
6.6.2.5. Calcularea pH-ului pentru soluții de acizi polibazici	114
6.6.2.6. Calcularea pH-ului pentru soluții de baze poliacide	117
6.6.2.7. Amestecuri de acizi tari și acizi slabi	118
6.6.2.8. Amestecuri de baze tari și baze slabe	120
6.7. ECHILIBRE PROTOLITICE ÎN SOLUȚII DE SĂRURI. HIDROLIZA SĂRURILOR	121
6.7.1. SĂRURILE ACIZILOR TARI CU BAZE SLABE	122
6.7.1.1. Gradul de hidroliză (h)	124
6.7.1.2. Deplasarea echilibrului de hidroliză	124
6.7.2. HIDROLIZA SĂRURILOR BAZELOR POLIVALENTE	125
6.7.3. SĂRURILE ACIZILOR SLABI CU BAZE TARI	125
6.7.3.1. Gradul de hidroliză (h)	127
6.7.3.2. Deplasarea echilibrului de hidroliză	127
6.7.4. HIDROLIZA SĂRURILOR ACIDE ALE ACIZILOR SLABI	128
6.7.5. HIDROLIZA SĂRURILOR ACIZILOR SLABI CU BAZE SLABE	130
6.8. ECHILIBRE PROTOLITICE ÎN AMESTECURI DE ACID ȘI SARE SAU BAZĂ ȘI SARE	132
6.8.1. SOLUȚII TAMPON. GENERALITĂȚI	132
6.8.2. CALCULAREA pH-ULUI UNUI AMESTEC TAMPON SIMPLU FORMAT DINTR-UN ACID SLAB ȘI BAZA LUI CONJUGATĂ	133
6.8.3. CALCULAREA pH-ULUI UNUI AMESTEC TAMPON SIMPLU FORMAT DINTR-O BAZĂ SLABĂ ȘI ACIDUL SĂU CONJUGAT	136
6.8.4. CAPACITATE DE TAMPONARE, INDICE DE TAMPONARE	138
6.8.5. INDICELE DE TAMPONARE AL APEI, AL ACIZILOR TARI ȘI AL BAZELOR TARI	139
6.8.6. INDICELE DE TAMPONARE AL UNUI AMESTEC TAMPON SIMPLU	140

7. ECHILIBRE REDOX	142
7.1. REACȚII DE OXIDO-REDUCERE, SISTEM REDOX	142
7.1.1. GENERALITĂȚI DESPRE REACȚII REDOX	142
7.1.2. ECUAȚII REDOX	144
7.2. POTENȚIALUL REDOX	146
7.3. CAPACITATEA DE TAMPONARE A SISTEMELOR REDOX	149
7.4. SENSUL REACȚIILOR REDOX	150
7.5. CONSTANTA DE ECHILIBRU A REACȚIILOR REDOX	151
7.6. CALCULAREA RAPORTULUI CONCENTRAȚIILOR LA PUNCTUL DE ECHIVALENȚĂ ÎN REACȚIILE REDOX	153
7.7. CALCULUL POTENȚIALULUI LA PUNCTUL DE ECHILIBRU ÎN REACȚIILE REDOX	155
7.8. STABILITATEA SISTEMELOR REDOX ÎN APĂ	156
7.9. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VALOAREA POTENȚIALULUI REDOX	157
7.9.1. INFLUENȚA IONILOR STRĂINI	157
7.9.2. INFLUENȚA ACIDITĂȚII (A pH-ULUI) ASUPRA POTENȚIALULUI REDOX	158
7.9.3. INFLUENȚA AGENȚILOR DE PRECIPITARE ASUPRA POTENȚIALULUI REDOX	158
7.9.4. INFLUENȚA AGENȚILOR DE COMPLEXARE ASUPRA POTENȚIALULUI REDOX	160
7.9.5. INFLUENȚA ALTOR FACTORI ASUPRA POTENȚIALULUI REDOX.....	161
7.10. REACȚII DE DISMUTAȚIE	162
8. ECHILIBRE DE COMPLEXARE	163
8.1. TEORII CU PRIVIRE LA STRUCTURA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	163
8.2. NOMENCLATURA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	167
8.3. FORMAREA ȘI STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE	169
8.4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESELE GENERATOARE DE COMPLECȘI	173
8.4.1. INFLUENȚA LIGANZILOR STRĂINI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI	173
8.4.2. INFLUENȚA ALTOR IONI METALICI STRĂINI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI	174
8.4.3. INFLUENȚA pH-ULUI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI	174
8.4.4. INFLUENȚA AGENȚILOR REDOX ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI	175
8.4.5. INFLUENȚA AGENȚILOR DE PRECIPITARE ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI.....	175
8.4.6. INFLUENȚA SOLVENTULUI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI	176
8.5. APLICAȚII ALE ECHILIBRELOR DE COMPLEXARE. MASCAREA ȘI DEMASCAREA IONILOR	176
9. ECHILIBRE CU FORMARE DE PRECIPITATE	179
9.1. CONSIDERATII GENERALE	179
9.2. SOLUBILITATE. PRODUS DE SOLUBILITATE	179
9.3. CORELAȚIA DINTRE SOLUBILITATE ȘI PRODUS DE SOLUBILITATE	182
9.4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ O PRECIPITARE COMPLETĂ	182
9.4.1. FACTORII CARE ACȚIONEAZĂ ÎN FAZA SOLIDĂ	183
9.4.2. FACTORII CARE ACȚIONEAZĂ ÎN FAZA LICHIDĂ.....	184
9.4.3. INFLUENȚA ALTOR FACTORII ASUPRA ECHILIBRELOR DE PRECIPITARE	189
BIBLIOGRAFIE	191

1. OBIECTUL CHIMIEI ANALITICE

Chimia analitică are drept obiect de studiu materia chimică organică și anorganică. Este știința care studiază teoretic și practic metodele de analiză chimică și instrumentală.

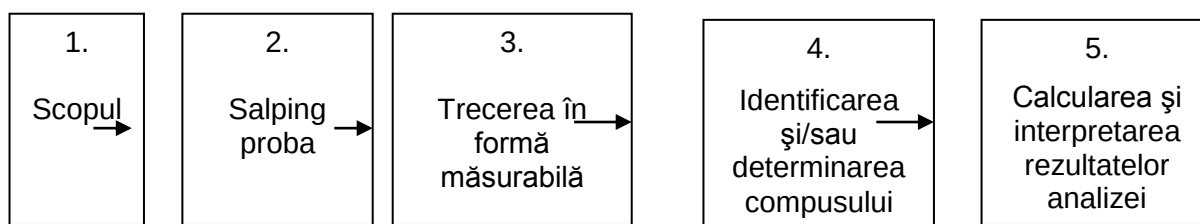
Chimia analitică conține două ramuri:

- chimia analitică calitativă;
- chimia analitică cantitativă.

Chimia analitică calitativă se ocupă atât cu identificarea elementelor sau ionilor care intră în compoziția unei substanțe pure cât și cu identificarea substanțelor care intră în compoziția unui amestec. Analiza calitativă precede aproape totdeauna analiza cantitativă.

Chimia analitică cantitativă stabilește raportul în care se găsesc elementele sau ionii în compoziția unei substanțe pure sau raportul în care se găsesc substanțele dintr-un amestec. În următoarele etape se vor stabili prin calcul compoziția procentuală, formula brută și formula moleculară.

Orice proces analitic cuprinde cinci etape operaționale:



1. Scopul motivează efectuarea analizei. În funcție de acesta se orientează mersul analizei.

2. Salping proba reprezintă operația de prelevare a probei pentru analiză.

Pentru o corectă prelevare proba trebuie să aibă următoarele calități:

- să fie reprezentativă pentru un material dat. Recoltarea se face din locuri diferite pentru un material solid sau soluțiile și suspensiile trebuie bine omogenizate înainte de recoltare;
- să fie omogenă.

Pentru substanțele solide omogenizarea se realizează prin amestecare și mojarare, iar pentru suspensii sau soluții lichide prin agitare.

Trebuie ca la această etapă să se cunoască istoricul probei: locul de recoltare, transport, conservare.

3. Trecerea probei sub formă măsurabilă se face prin:

- aducerea probei în soluție (solubilizarea probei).

4. Identificarea sau/și determinarea (dozarea) compusului.

- separarea constituentului ce trebuie determinat sau identificat;
- adăugarea unui reactiv care să reacționeze cu constituentul pentru a conduce la un compus cu proprietăți cunoscute sau măsurabile.

5. Calcularea și interpretarea rezultatelor – se face în funcție de scopul urmărit de analiză.

Analiza chimică cuprinde tehnicile de analiză care pot fi:

- clasice (cele chimice);
- moderne (cele instrumentale).

Metodele clasice sunt greoaie, laborioase, necesită cantități mari de substanță, timp îndelungat de lucru și personal calificat dar sunt foarte precise. Treptat acestea vor fi înlocuite cu metodele moderne.

Metodele moderne (instrumentale) sunt mai ușoare, mai rapide, necesită cantități mici de substanță, se pot executa automat de personal cu studii medii, dar, uneori, sunt mai puțin precise, mai pretențioase și necesită aparatură costisitoare. Treptat, perfecționarea aparaturii de laborator a crescut foarte mult precizia acestor metode. Există aparate extrem de fine și sensibile dar foarte costisitoare.

Alegerea dintre cele două metode, pentru laboratoarele facultăților sau laboratoarele farmaceutice, depinde de:

- cantitatea de probă disponibilă (cantitate mare → tehnici clasice, cantitate mică → tehnici moderne);
- dotarea laboratorului (tehnici moderne, dacă există posibilitatea).

Clasificarea analizei chimice se face după mai multe criterii luate de referință:

A. În funcție de natura substanței care se analizează:

- analiza chimică organică – se ocupă cu studiul compușilor organici;
- analiza chimică anorganică – se ocupă cu studiul compușilor anorganici.

B. În funcție de scopul urmărit analiza chimică poate fi:

- calitativă – identifică elementele sau ionii care intră în compoziția unei substanțe chimice;
- semicantitativă – face determinări aproximative, cu precizie mică;
- cantitativă – determină cu mare precizie compoziția chimică a unei substanțe chimice pure sau compoziția chimică a unui amestec de substanțe.

C. O altă clasificare în funcție de scopul urmărit pentru analiza chimică poate fi:

- elementală – identifică elementele chimice care compun o substanță;

- funcțională – identifică funcțiunile ogranice ale unui compus;
- structurală – determină structura unui compus chimic.

D. În funcție de volumul probei, masa probei sau masa de constituent de analizat, analiza chimică poate fi (tabelul 1.1.):

Tabelul 1.1. Clasificarea metodelor de analiză chimică în funcție de masa probei sau masa de constituient de analizat

Analiza chimică	Masa de probă luată în analiză	Masa de component identificat sau determinat	Volumul soluției de analizat
Macroanaliza (metoda gramelor sau decigramelor)	> 0,1 g	> 10^{-4} g	> 5 cm ³
Semimicroanaliza (metoda centigramelor)	0,01 – 0,1 g	10^{-5} – 10^{-4} g	0,5 – 5 cm ³
Microanaliza (metoda miligramelor)	0,001 – 0,01 g	10^{-6} – 10^{-5} g	0,05 – 0,5 cm ³
Ultramicroanaliza (metoda microgramelor)	< 0,001 g	10^{-9} – 10^{-6} g	< 0,05 cm ³
Submicroanaliza (metoda nanogramelor)		10^{-12} – 10^{-9} g	
Subultramicroanaliza (metoda picogramelor)		< 10^{-12} g	

Multiplii și submultiplii gramului:

Multiplii gramului:

Terragram	(Tg)	= 1 000 000 000 000 g = 10^{12} g
Gigagram	(Gg)	= 1 000 000 000 g = 10^9 g
Megagram	(Mg)	= 1 000 000 g = 10^6 g
Kilogram	(Kg)	= 1 000 g = 10^3 g
Hectogram	(hg)	= 100 g = 10^2 g
Decagram	(dag)	= 10 g

Submultiplii gramului:

Decigram	(dg)	= 10^{-1} g = 0,1 g
Centigram	(cg)	= 10^{-2} g = 0,01 g
Miligram	(mg)	= 10^{-3} g = 0,001 g
Microgram	(μg)	= 10^{-6} g = 0,000001 g
Nanogram	(ng)	= 10^{-9} g = 0,000000001 g
Picogram	(pg)	= 10^{-12} g = 0,000000000001 g
Femtogram	(fg)	= 10^{-15} g = 0,000000000000001 g

2. REACȚII ȘI REACTIVI ANALITICI

Reacțiile chimice care permit identificarea, separarea sau determinarea componentelor (substanțelor) de analizat poartă denumirea de reacții analitice.

Substanțele chimice care pot produce aceste reacții se numesc reactivi analitici.

Pentru a putea fi utilizată în chimia analitică o reacție chimică trebuie să îndeplinească o serie de condiții:

- să fie ușor de executat;
- să fie practic totală (echilibru deplasat complet spre dreapta);
- să fie cât mai rapidă;
- să se desfășoare după un mecanism cunoscut;
- să fie cât mai sensibilă și caracteristică pentru o anumită substanță sau pentru un grup restrâns de componenți;
- rezultatele să fie ușor perceptibile cu unul din simțurile noastre, altfel spus trebuie să ducă la compuși ușor sesizabili și cunoscuți.

O reacție analitică trebuie să conducă la formarea unui compus cu o proprietate care să fie funcție de concentrație:

$$P = f(C)$$

unde: P = proprietatea analitică a compusului rezultat;

C = concentrația molară a compusului cercetat.

Reacțiile chimice se reprezintă cu ajutorul ecuațiilor chimice.

Aplicarea succesivă a diferitelor reacții analitice în vederea separării, identificării sau determinării unor grupe, mai mari sau mai mici de compuși, definesc un mers sistematic sau o schemă de analiză.

Pentru a fi utilizat în chimia analitică un reactiv chimic ar trebui să îndeplinească și el câteva cerințe dintre care amintim:

- să aibă formulă moleculară și structurală bine cunoscută;
- să fie chimic pur;
- să fie stabil în timp;
- să fie specific sau selectiv;
- să conducă la reacții analitice practic totale;
- să formeze gaze, compuși greu solubili, compuși puțin disociați sau colorați cu componentul de analizat;
- să permită decelarea unor cantități cât mai mici din componentul căutat (să dea reacții sensibile).

2.1. CARACTERISTICILE REACȚIILOR ANALITICE CALITATIVE

Pentru a putea fi utilizate în chimia analitică calitativă, pentru identificarea diferitelor specii chimice, reacțiile analitice trebuie să fie caracterizate prin următoarele noțiuni: perceptibilitatea, selectivitatea și sensibilitatea.

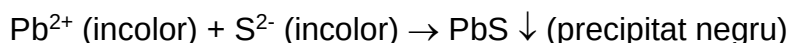
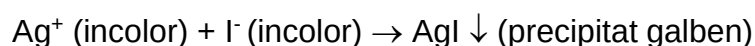
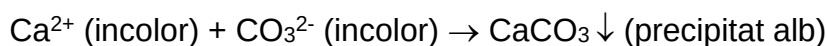
2.1.1. PERCEPTIBILITATEA

Este caracteristica reacțiilor analitice de a provoca transformări ușor de observat cu organele noastre de simț, în special cu ochiul sau cu nasul.

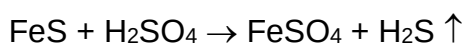
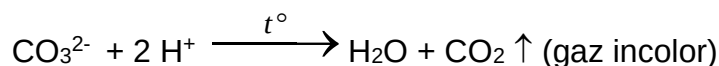
Această cerință poate fi satisfăcută de o reacție atunci când:

a) componentul analizat formează cu reactivul dat un precipitat.

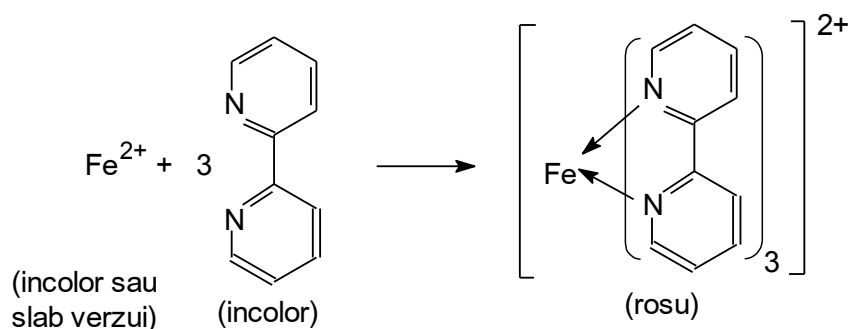
Exemplu:



b) din reacții rezultă un gaz ușor se identificat după culoare, miros, inflamabilitate, reacție pe care o poate da cu diferiți reactivi.



c) din reacție rezultă un compus colorat specific.

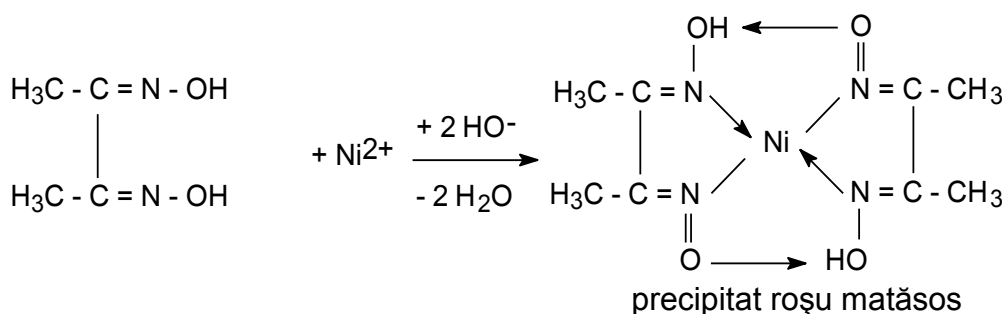


2.1.2. SELECTIVITATEA

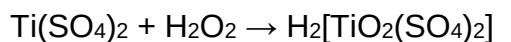
Este proprietatea reacțiilor analitice de a da răspunsuri caracteristice unei anumite specii (ion). În caz contrar identificarea este imposibilă.

Din acest punct de vedere reactivii analitici se clasifică în:

- **reactivi specifici** – reacționează cu un singur ion sau component, în anumite condiții de lucru. Deoarece numărul reactivilor specifici este foarte redus spunem despre un reactiv că este cu atât mai specific cu cât reacționează cu mai puțini ioni componenți din sistem. De exemplu dimetilglioxima este considerată reactiv specific pentru că reacționează cu Ni^{2+} în soluție neutră sau amoniacală, cu toate că poate precipita Pb^{2+} din soluție acidă sau dă o colorație roșie cu sărurile feroase acidulate cu acid tartric în prezență de amoniac.



- **reactivi selectivi** – sunt reactivii care în condițiile date reacționează cu un număr cât mai mic de ioni sau componenți. De exemplu, apa oxigenată reacționează în mediu de acid sulfuric, dând reacții de culoare numai cu titanul, vanadiul și molibdenul.



galben portocaliu

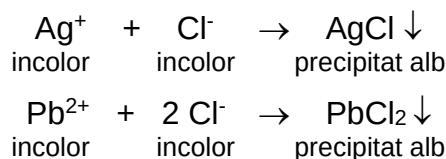
- **reactivi de grupă** – reacționează în anumite condiții cu un grup de ioni sau componenți, uneori destul de mare. Dintre aceștia amintim: HCl , H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, AgNO_3 , BaCl_2 . Cu ajutorul acestor reactivi cationii și anionii pot fi împărțiți în grupe analitice, fapt ce permite separarea ulterioară a acestora în vederea identificării.
- **reactivi nespecifici** – care reacționează cu majoritatea ionilor sau componenților din sistem.

Selectivitatea reacțiilor analitice depinde de o serie de factori dintre care amintim: pH-ul, alegerea stării de valență, temperatura, complexanții, ionii străini etc. Prin modificarea condițiilor de reacție se poate mări sau micșora selectivitatea reacțiilor analitice.

Astfel:

- pH-ul: alegerea adecvată a pH-ului este esențială în cazul precipitării Ni^{2+} cu dimetilglioxima, reacția fiind totală în mediu alcalin, în mediul acid reacția neavând loc.

- temperatura: într-un amestec de Ag^+ și Pb^{2+} ambii cationi precipită cu HCl formând precipitate albe.

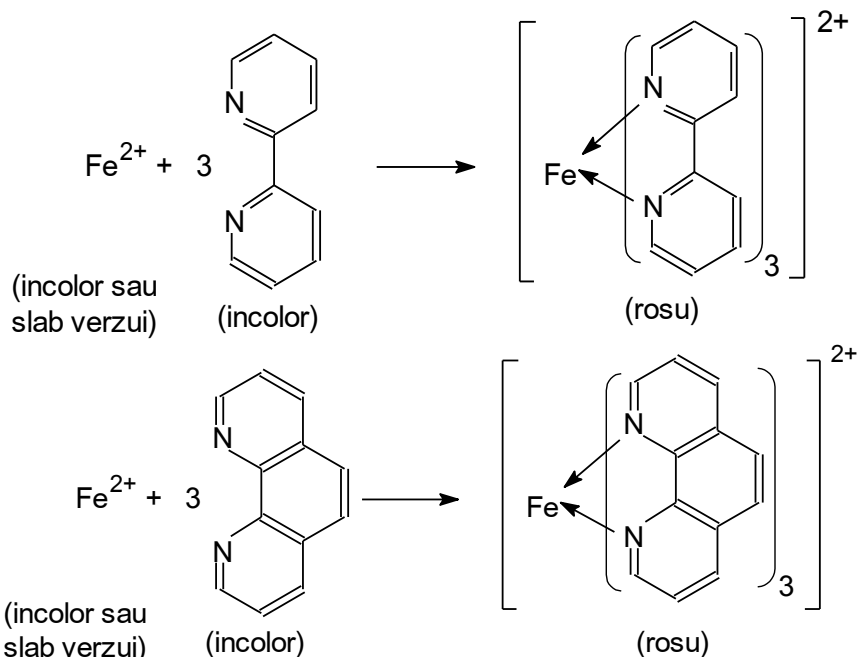


La încălzire PbCl_2 se solubilizează permițând separarea prin filtrare a AgCl .

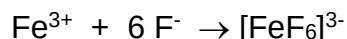
- valența: alegerea judicioasă a stării de valență pentru un anumit element permite utilizarea unui anumit reactiv. Exemplu: ionul SCN^- reacționează cu Fe^{3+} dând un compus solubil roșu, dar nu reacționează cu Fe^{2+} .



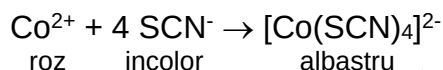
În mod diferit se comportă dipiridilul și ortofenantrolina care formează compuși solubili colorați în roșu cu ionul Fe^{2+} și nu formează cu ionul Fe^{3+} .



- maskarea componentului care jenează reacția (interferă) prin transformarea sa într-un complex stabil ce nu mai reacționează cu reactivul utilizat. De exemplu, ionii de Co^{2+} și Fe^{3+} dau amândoi reacție de culoare cu SCN^- . Pentru a putea izola fierul de cobalt, în soluție se adaugă anioni fluorură (F^-) când are loc reacția:



Ionul $[\text{FeF}_6]^{3-}$ fiind foarte stabil, nu mai permite reacția Fe^{3+} cu SCN^- , această reacție devenind specifică doar pentru Co^{2+} .



- separarea: selectivitatea crește prin separarea prealabilă a ionilor care interferă utilizând diferite procedee: precipitarea selectivă, dizolvare selectivă, extracție, cu ajutorul rășinilor schimbătoare de ioni etc.

Este important de reținut că selectivitatea analitică este influențată nu numai de către ionii interferenți, ci și de toți ionii existenți în soluție, care alcătuiesc zgomotul de fond și deci micșorează selectivitatea; această influență este cu atât mai accentuată cu cât concentrația ionilor străini în soluție este mai mare. Ea se poate exprima prin relația limită R_L , care este egală cu raportul dintre concentrația ionului care se identifică și concentrația ionului străin:

$$R_L = \frac{[M_1]_{\text{identificat}}}{[M_2]_{\text{străin}}}$$

Exemplu:

În cazul identificării Ni(II) cu dimetilglioximă, în prezența Co(II) și a Cu(II), valorile relațiilor limită sunt următoarele:

$$R_L = \frac{[Ni^{2+}]}{[Co^{2+}]} = \frac{1}{1250} = 1 : 1250$$

$$R_L = \frac{[Ni^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{1}{600} = 1 : 600$$

Pentru identificarea Ni^{2+} în condiții de siguranță este necesar ca între concentrațiile speciilor implicate să existe relațiile $[Co^{2+}] < 1250 \cdot [Ni^{2+}]$ iar pentru cupru $[Cu^{2+}] < 600 \cdot [Ni^{2+}]$

2.1.3. SENSIBILITATEA

Sensibilitatea unui reactiv analitic sau mai corect sensibilitatea unei reacții este proprietatea acestei reacții de a identifica sau determina cantități cât mai mici din componentul de analizat.

Sensibilitatea unei reacții chimice poate fi apreciată prin două mărimi:

- limita de recunoaștere (limita de detecție, limita de decelare, limita de sensibilitate);
- limita de diluție.

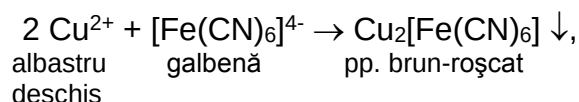
Feigl a definit **limita de recunoaștere** ca fiind cea mai mică masă dintr-un component care poate fi pusă în evidență în mod sigur printr-o reacție analitică. Limita de recunoaștere se exprimă, de obicei, în micrograme ($1 \mu g = 10^{-6} g$).

Limita de recunoaștere se determină executând o serie de încercări cu aceeași reactivi pe soluții din ce în ce mai diluate ale componentului urmărit, până când reacția

considerată nu mai este pozitivă. Se consideră ca limită de detecție concentrația ultimă pentru care mai mult de 50 % din încercări sunt pozitive.

Exemplu:

Atunci când se încearcă identificarea Cu^{2+} cu soluție de hexacianoferat(II) de potasiu conform reacției:



dacă se diluează soluția ce conține 1 g din ionii de Cu^{2+} într-un litru se constată că acesta mai poate fi identificat și după o diluare de 2500 ori. Ținând cont că volumul de soluție luat în analiză este de 0,05 mL, atunci limita de recunoaștere (L_r) se calculează astfel:

$$\text{Volumul luat în lucru} = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ L}$$

$$\text{Masa ioni gram de } \text{Cu}^{2+} = 1 \text{ g} = 10^3 \text{ mg} = 10^6 \mu\text{g}$$

Raționament:

dacă în 2500 L se găsesc $10^6 \mu\text{g Cu}^{2+}$

în $5 \cdot 10^{-5} \text{ L}$ se găsește L_r

$$L_r = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^6}{2500} = \frac{5 \cdot 10}{2,5 \cdot 10^3} = 2 \cdot 10^{-2} \mu\text{g} = 0,02 \mu\text{g Cu}^{2+}$$

Limita de recunoaștere a ionilor de Cl^- cu Ag^+ este $0,05 \mu\text{g Cl}^-$ sau a ionilor de Na^+ prin colorația flăcării în galben este de $10^{-4} \mu\text{g Na}^+$.

Aceasta înseamnă că reacțiile de identificare a ionilor sunt posibile doar pentru probe ce conțin ionii respectivi în mase cel puțin egale cu cele menționate.

Limita de diluție (L_d) – reprezintă concentrația minimă (titrul) exprimată în g/mL a unei soluții la care mai poate fi identificat sigur componentul de analizat.

$$L_d = \frac{\text{masa component (g)}}{\text{Volumul soluției (mL)}} = \frac{1 \text{ g}}{2\,500\,000 \text{ mL}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^6} = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/mL}$$

$$L_d = \frac{L_r \cdot 10^{-6}}{\text{Volumul probei (mL)}} = \frac{0,02 \cdot 10^{-6}}{0,05} = \frac{2}{5} \cdot 10^{-6} = 0,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/mL}$$

2.2. CLASIFICAREA REACȚIILOR UTILIZATE ÎN CHIMIA ANALITICĂ

După modul în care se execută reacțiile sunt de două feluri:

- reacții pe cale uscată
- reacții pe cale umedă

2.2.1. REACȚIILE PE CALE USCATĂ

Se mai numesc și reacții preliminare pe cale uscată deoarece se execută încă de la începutul analizei direct pe sarea uscată. Această etapă a analizei oferă rezultate imediate asupra compoziției probei de analizat, informații verificate apoi de reacțiile pe cale umedă.

Din categoria reacțiilor pe cale uscată amintim: reacția de colorare a flăcării becului de gaz, încălzirea în tub închis, încălzirea pe cărbune, formarea perlelor, reacția pe capacul de creuzet, comportarea față de alcalii, comportarea față de acidul sulfuric diluat sau concentrat, la rece sau la cald, reacția cu acid sulfuric și etanol, reacția heparului.

Reacția de colorare a flăcării becului de gaz

În această reacție se observă culoarea pe care o imprimă flăcării incoloră a unui bec de gaz, sărurile volatile, aduse la incandescență.

Reacția se execută în modul următor:

- pe o sticlă de ceas se pune substanța de analizat;
- se adaugă, pe marginea ei, o picătură de HCl concentrat și se înclină astfel încât să vedem contactul între HCl și substanță. HCl concentrat se adaugă în vederea transformării cationilor metalici din sare în cloruri volatile;
- se amestecă apoi sarea cu o baghetă de oxid de magneziu sau ansă de platină;
- se introduce ansa sau bagheta pe care s-a depus sare, în flacăra incoloră a unui bec de gaz;
- se observă culoarea caracteristică flăcării, culoare din care se obțin rezultate prețioase.

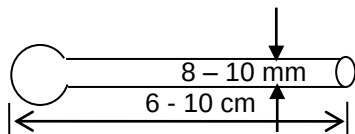
Pentru flacăra oxidantă, colorațiile cele mai caracteristice sunt exprimate în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Identificarea cationilor metalici în funcție de colorația flăcării oxidante a becului de gaz

Cationul	Colorația flăcării	Observații
Na ⁺	galben	Lumina sodiului este absorbită de o sticlă albastră de cobalt, care permite punerea în evidență a K ⁺ ce emite o colorație violetă.
Ca ²⁺	roșu-cărămiziu	
Sr ²⁺	roșu-purpuriu	
Li ⁺	roșu-carmin	
K ⁺	violet	Pentru metalele care colorează flacăra în roșu sau în roșu-violet în prezența sodiului se poate confunda flacăra cu cea a Ca ²⁺ .
Rb ⁺	violet	
Cs ⁺	violet	
In ³⁺	violet-albăstrui	
Ba ²⁺	galben-verzui	Pentru Sr ²⁺ cantități mici trebuie privită flacăra printr-o sticlă albastră de cobalt pentru a elimina radiația galbenă de Na ⁺ .
Tl ⁺	verde	
Cu ²⁺	verde-albastru	
Bi ³⁺	verde deschis	
As ³⁺ , As ⁵⁺	alb-albăstrui	Spre deosebire de Sr ²⁺ , la Li ⁺ flacăra se colorează imediat și durează puțin iar la Sr ²⁺ apare greu dar durează destul de mult.
Pb ²⁺	alb-albăstrui	
Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	alb-albăstrui	
Se, Te, Mo, V	verde deschis	

Încălzirea în tub închis

Pentru aceasta se folosește un tub de sticlă închis la un capăt, de circa 6 –10 cm lungime și cu diametrul de 8 – 10 mm.



În tub se introduce substanța de analizat, iar tubul ținut aproape orizontal se încălzește treptat în flacăra unui bec de gaz, până când tubul devine incandescent.

Se pot observa următoarele modificări:

- **apariția picăturilor de apă** pe părțile reci ale tubului. Aceasta arată posibilitatea existenței apei de umectare, a apei de cristalizare, a apei combinate chimic sau a apei rezultate din procesele de descompunere.
- **formarea unor sublimat sau oglinzi metalice:**
 - *Sublimat albe:* As₂O₃, Sb₂O₃, Hg₂Cl₂, PbCl₂, SeO₂, săruri de amoniu, diverși compuși organici cu azot etc.;
 - *Sublimat negru:* I₂, Sb₂S₃, Hg, HgS, amalgame etc.;
 - *Oglinzi metalice negre:* As, Sb, Cd, Zn, aliaje de Cd sau Zn etc.;
 - *Sublimat galben:* S, As₂S₃, As₂S₅, AgI.
- **modificarea culorii probei** – prin descompunere termică majoritatea substanțelor suferă modificări de culoare. Pentru unele substanțe colorate acestea se pot decolora:



Alte substanțe pot forma reziduu negru. Aceasta poate avea două cauze: apariția la descompunere a unor oxizi de metale grele (existente în probă) sau carbonizarea unor probe organice.

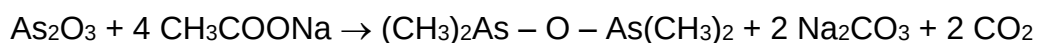
Pentru diferențierea celor două reziduuri negre se adaugă câteva cristale de KNO_3 și se continuă încălzirea. În cazul probelor organice, cărbunele existent se aprinde arzând cu flacără vie, culoarea dispărând.

- **degajarea de produși volatili** - prin încălzire se pot degaja o serie de gaze incolore sau colorate, inodore sau mirositoare (tabelul 2.2.).

Tabelul 2.2. Identificarea substanțelor în funcție de gazele degajate la încălzirea în tub închis

Culoarea	Caracteristicile	Gazul	Substanțe posibile
Gaz incolor	Inodor. Nu întreține arderea. Barbotat în soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ formează un precipitat alb.	CO_2	Carbonați, oxidați, bicarbonați
	Inodor. Întreține arderea.	O_2	Substanțe oxidante
	Inodor. Arde cu flacără albastră.	CO	Acid oxalic
	Miros înțepător	SO_2	Sulfuri, sulfiți, tiosulfați
		HCl	Cloruri
		NH_3	Săruri de amoniu
Gaz verde	Miros sufocant	Cl_2	Cloruri în prezență de oxidanți
Gaz brun	Miros sufocant, lacrimogen	Br_2	Bromuri în prezență de oxidanți
	Miros sufocant	NO_2	Azotați, azotiți
Gaz violet	Miros penetrant	I_2	Ioduri în prezență de oxidanți

- degajarea unui miros de usturoi evidențiază prezența arsenului în probă. Dacă se adaugă acetat de sodiu și se continuă încălzirea mirosul devine specific, mai neplăcut și toxic, datorită formării oxidului de cacodil.

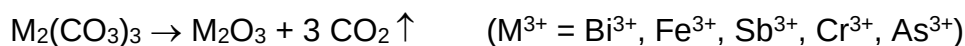
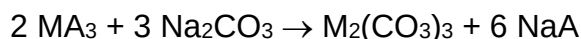
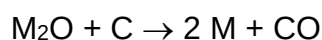
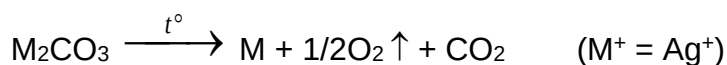
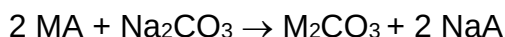
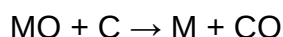
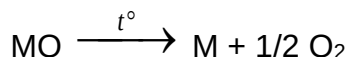
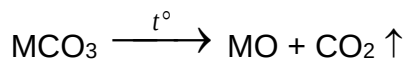
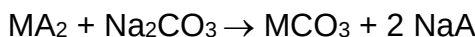


Încălzirea pe cărbune

Această operație se execută astfel:

- într-o bucată de cărbune se execută o scobitură cu diametrul de ~ 0,5 cm;
- substanța de analizat amestecată cu Na_2CO_3 se mojarază (triturează) într-un mojar;
- se aduce apoi o porțiune din amestec în scobitura din cărbune, apoi se umectează pentru a nu fi suflată din orificiu;
- se aduce apoi flacăra becului de gaz pe substanță cu ajutorul suflătorului de gură (tub efilat îndoit în unghi obtuz);

- după reziduul obținut și modificările suferite de amestec se pot obține informații prețioase cu privire la elementele prezente în probă. La cald se formează de obicei carbonați ai metalelor din probă, care apoi se descompun la oxizi sau metale:



Dintre reziduurile obținute amintim:

- pe cărbune rămâne un metal fără aureolă. Restul metalic este apoi pisat într-un mojar pentru a observa dacă este ductil sau sfărâmicios.

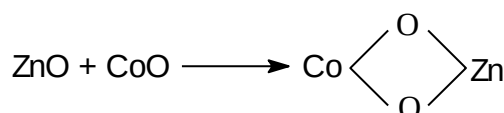
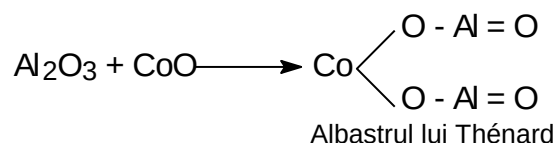
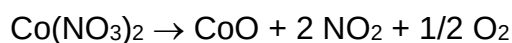
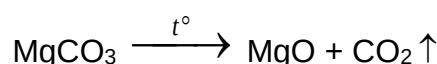
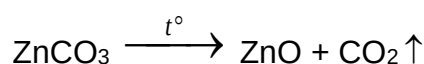
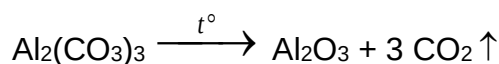
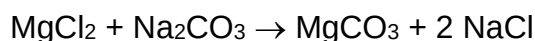
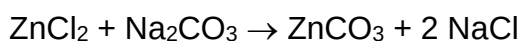
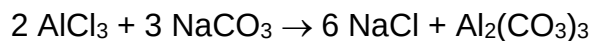
Astfel:

- pe cărbune se obține un reziduu metalic:
 - grăunte metalic ductil (Au, Ag);
 - fluturași metalici (paiete metalice) neatrase de magnet (Pt);
 - fluturași metalici atrași de magnet (Fe, Co, Ni);
- pe cărbune se obține un rest metalic înconjurat de aureolă:
 - grăunte metalic ductil argintiu, aureolă albă (Sn);
 - grăunte metalic argintiu, sfărâmicios, aureolă albă (Sb);
 - grăunte metalic cenușiu, ductil, aureolă galbenă (Pb);
 - grăunte metalic cenușiu, sfărâmicios, aureolă galbenă (Bi);
- pe cărbune se obține aureolă fără metal:
 - aureolă albă, miros de usturoi (As);
 - aureolă galbenă la cald și albă la rece (Zn);
 - aureolă brună (Cd);
- pe cărbune se obține un reziduu colorat:
 - masă verde infuzibilă (Cr);
 - masă albă, infuzibilă care strălucește puternic în flacără, fără să se topească arată că în substanță poate fi (Mg, Ca, Sr, Al).

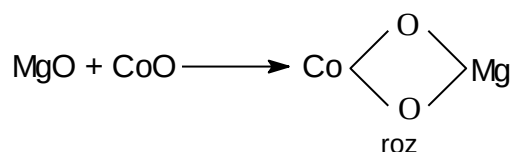
Dacă peste masa infuzibilă se adaugă o picătură de azotat de cobalt și se continuă calcinarea se pot obține colorațiile:

- albastru (albastrul lui Thénard) (Al);
- verde (verdele lui Rinmann) (Zn);
- roz (Mg).

Reacțiile care au loc sunt următoarele:



Verdele lui Rinmann



- pe cărbune rămâne o masă sticloasă. Aceasta indică prezența silicaților, fosfaților sau boraților. Dacă peste aceasta se adaugă o picătură de azotat de cobalt se obține o colorație albastră.

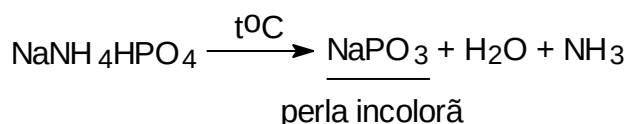
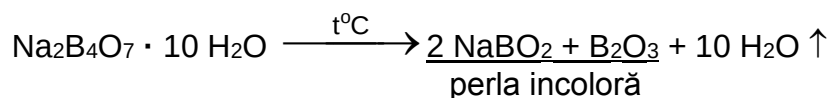
Formarea perlelor

Oxizii anumitor metale au proprietatea ca topiți cu borax sau cu un fosfat, să formeze sticle colorate. Culoarea acestor sticle oferă informații prețioase cu privire la prezența anumitor cationi metalici în proba de analizat.

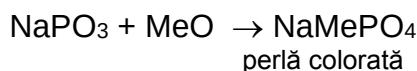
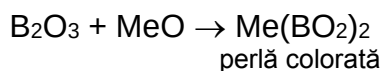
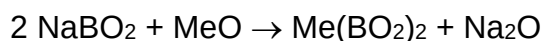
Mod de lucru:

- cu ajutorul unei baghete de oxid de magneziu sau a unei anse de platină încinse se atinge un fosfat sau boraxul care se lipește de ansă;
- se aduce sarea în flacăra becului de gaz, când se formează o perlă sticloasă incoloră transparentă în formă de bob de mazăre.

Au loc reacțiile:



- perla se umezește, se atinge de substanța de analizat iar apoi se încălzește din nou. Au loc următoarele reacții:



- dacă flacăra este reducătoare, cărbunele din flacăra poate produce reducerea cationului la metal, colorația perlei fiind dată de acesta:



Colorația perlei depinde atât de natura flăcării cât și de temperatură. Principalele colorații date de metale sunt prezentate în tabelul 2.3.

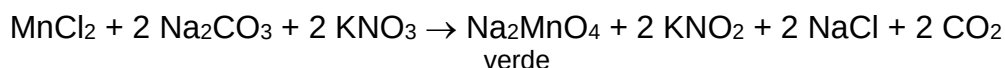
Tabelul 2.3. Identificarea substanțelor în funcție de colorația perlelor de borax

Elementul	Colorația perlei			
	Flacăra oxidantă		Flacăra reducătoare	
	La cald	La rece	La cald	La rece
SiO ₂ , Ti, Sn, Al, Hg	incolor	incolor	incolor	incolor
metalele alcaline	incolor	incolor	incolor	incolor
Ca, Sr, Ba, Mg	incolor	alb email	incolor	incolor
W	incolor	incolor	albastru	incolor
Pb, Bi, Cd, Sb, Zn	incolor	incolor	incoloră	cenușie
Ag	opal	netransparentă	incoloră	cenușie
Co	albastră	albastră	albastră	albastră
Cu	verde	albastră	roșie	roșie
Cr	verde	verde	verde	verde
Mn	violetă	violetă	violetă	violetă
Mo	galben	galben-verde	brună	verde
Ni	galben	galben	verde	verde
V	galben	galben	galben	roșie
Fe	roșu-brun	galben	galben-verzui	verde

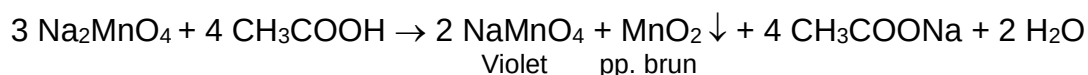
Reacția pe capacul de creuzet

Este caracteristică doar pentru două elemente Mn(II) și Cr(III).

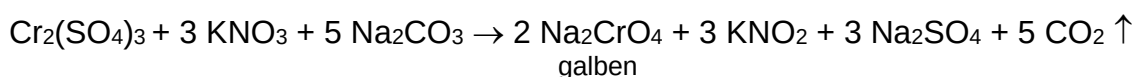
Substanța de analizat se omogenizează cu un amestec format din trei părți carbonat de sodiu și o parte azotat de potasiu, pe capacul unui creuzet, iar apoi se topește masa formată, în flacăra unui bec de gaz. Dacă topitura capătă culoarea verde este pusă în evidență prezența manganului, iar dacă topitura capătă culoarea galbenă este pusă în evidență prezența cromului.



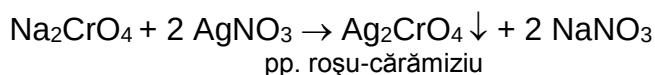
Dacă după dizolvarea în apă, peste soluția verde de manganat de sodiu se adaugă acid acetic, are loc o reacție de dismutație cu formarea unui precipitat brun de MnO_2 și o soluție violetă de permanganat.



În cazul cromului:



Dacă după solubilizare, în soluția galbenă se adaugă azotat de argint se formează un precipitat roșu-cărămiziu de cromat de argint.

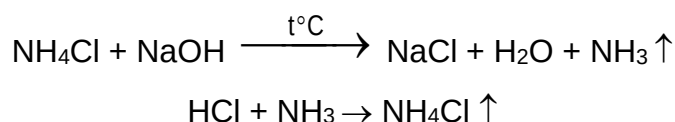
**Comportarea față de alcalii**

Peste substanța de analizat adusă într-o eprubetă se adaugă soluție concentrată de NaOH sau KOH și se încălzește treptat sub agitare.

În cazul prezenței ionului amoniu are loc degajarea de amoniac, care poate fi pus în evidență fie după miros, fie cu ajutorul unei hârtii îmbibate cu turnesol (se albăstrește), fie prin apropierea dopului unei sticle de HCl concentrat când se formează un fum alb de NH_4Cl , fie cu ajutorul unei hârtii îmbibată cu o soluție de azotat mercurios când se formează o pată neagră de mercur metalic.

Trebuie să amintim ca aceasta este principala reacție de identificare a cationului amoniu.

Reacțiile care au loc sunt:



$$\text{Na}_2\text{S} + 2 \text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \underset{\text{pp. negru}}{\text{Ag}_2\text{S} \downarrow} + 2 \text{NaOH}$$

Culoarea gazului	Caracteristica gazului	Gaz degajat	Substanța prezentă
La rece			
Gaz incolor	Inodor. Tulbură apa de Ba(OH) ₂ .	CO ₂	carbonați, bicarbonați
	Miros de migdale amare. Precipită soluția de AgNO ₃ .	HCN	cianuri
	Miros de ouă stricate. Înnegrește hârtia ımbibată cu Pb ²⁺ . Separă I ₂ pe o hârtie iod-amidonată.	H ₂ S	sulfuri
	Miros de sulf ars fără separare de sulf.	SO ₂	sulfii
	Miros de sulf ars cu separare de sulf.	SO ₂	tiosulfați
La cald			
Gaz incolor	Miros de migdale amare. Precipită soluția de AgNO ₃ .	HCN	fero- și fericianuri
	Miros de oțet.	CH ₃ CCOH	acetați
	Inodor. Aprinde puncte incandescente pe chibrit.	O ₂	peroxizi alcalini
Gaz brun-roșcat	Miros sufocant.	NO ₂	azotii
	Miros ıntepător.	Br ₂	bromuri + oxidanți
Gaz violet	Miros specific.	I ₂	ioduri + oxidanți

Comportarea față de acidul sulfuric concentrat

Se execută identic cu reacția precedentă doar că se utilizează acid sulfuric concentrat. Gazele rezultate sunt prezentate în tabelul 2.5.

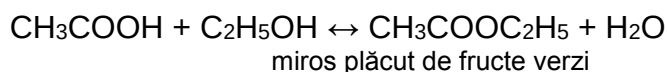
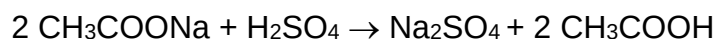
Tabelul 2.5. Identificarea substanțelor în funcție de gazele degajate la tratarea substanței cu acid sulfuric concentrat

Culoarea gazului	Caracteristica gazului	Gazul	Substanța prezentă
Gaz incolor	Miros înțepător. Tulbură soluția de AgNO_3 .	HCl	cloruri
	Miros înțepător. Tulbură apa de pe o baghetă de sticlă.	HF	fluoruri
	Inodor. Arde cu flacără albastruie.	CO	oxalați și alte substanțe organice
	Inodor. Tulbură soluția de Ba(OH)_2 .	CO_2	bicarbonați, carbonați, oxalați
	Miros de migdale amare. Foarte toxic. Precipită soluția de AgNO_3 .	HCN	cianuri, ferocianuri și fericianuri
	Miros de ouă stricate. Înnegrește hârtia cu Pb^{2+} .	H_2S	sulfuri, tiosulfați
	Miros de sulf ars. Albăstrește hârtia de iod-amidon, fără separare de sulf.	SO_2	sulfiți
	Miros de sulf ars. Albăstrește hârtia de iod-amidon, cu separare de sulf.	SO_2	tiosulfați
	Miros de oțet.	CH_3COOH	acetați
	Inodor.	O_2	peroxizi alcalini
Gaz verde	Miros sufocant.	Cl_2	cloruri + oxidanți
Gaz brun	Miros înțepător.	Br_2	bromuri + oxidanți
	Miros înțepător.	$\text{HBr} + \text{Br}_2$	bromuri
	Miros sufocant.	NO_2	azotați, azotiți
	Barbotat în apă dă culoare galbenă.	CrO_2Cl_2	cloruri + cromati sau bicromati
Gaz galben	Miros sufocant.	ClO_2	clorați
Gaz violet	Miros specific.	I_2	ioduri, iodați
	Explozie la încălzire.	Mn_2O_7	permanganați

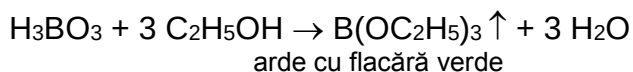
Reacția cu acid sulfuric și etanol

Se tratează puțină substanță cu H_2SO_4 și $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

- apariția unui miros plăcut de fructe verzi indică prezența acetaților



- apariția de vapori care ard cu flacără verde indică prezența acidului boric:



2.2.2. REACȚIILE PE CALE UMEDĂ

Urmează reacțiilor preliminare (sau reacțiilor pe cale uscată). Sunt reacțiile propriu-zise care se execută în soluție. Spre deosebire de reacțiile pe cale uscată, care pun în evidență un număr redus de elemente, reacțiile pe cale umedă au datorită de a identifica toate elementele sistemului periodic, și de a permite separarea lor mai întâi pe grupe mari, apoi pe termeni individuali.

2.3. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI

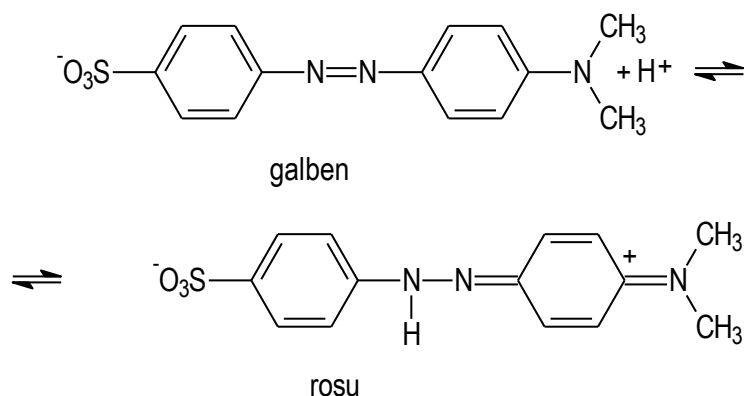
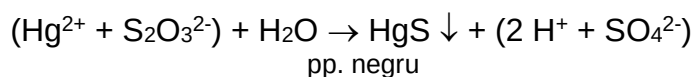
2.3.1. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ ACȚIUNE

2.3.1.1. Reactivi analitici indicatori de pH

Sunt utilizați mai ales în chimia analitică cantitativă. Sunt substanțe organice capabile să sufere modificări ușor perceptibile la o anumită variație a pH-ului, în jurul unei anumite valori. În general pentru fiecare indicator de pH există un anumit domeniu de pH, domeniu specificat de obicei pe eticheta indicatorului. Există și indicatori care pot avea două sau chiar trei intervale de viraj.

Exemplu:

Cu ajutorul metiloranului se poate sesiza variația de pH dată de dizolvarea în apă a tiosulfatului mercuric:



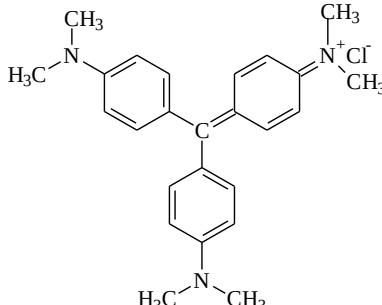
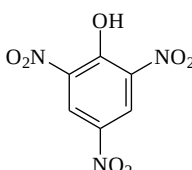
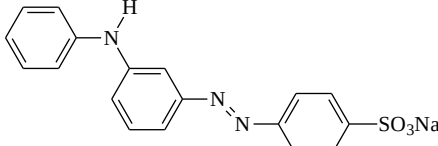
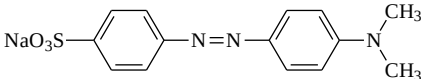
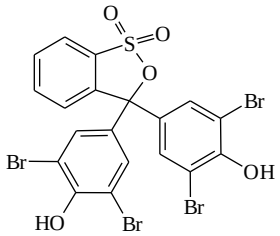
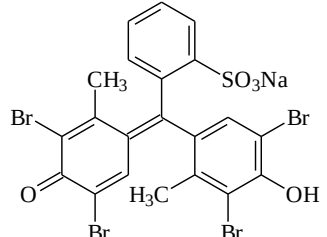
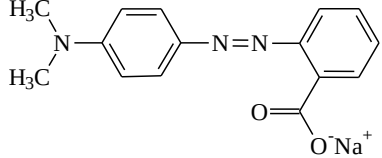
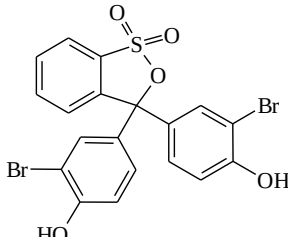
Deoarece indicatorii singulari prezintă o schimbare a culorii pe un interval de pH, în practica analitică, atunci când este necesară punerea în evidență a unui pH fix se utilizează amestecuri de indicatori.

Exemple de indicatori de pH folosiți în chimia analitică sunt prezentate în tabelele 2.6.1. și 2.6.2.

Tabelul 2.6.1. Indicatori de pH folosiți în chimia analitică

Nr. crt.	Indicatorul	c (%)	Solvent	ΔpH	Virajul culorii
1.	Metilviolet	0,1	apă	0,13 - 0,5	galben – verde
2.	Acid picric	0,1	apă	0,0 – 1,3	incolor - galben
3.	Metilviolet	0,1	apă	1,0 – 1,5	verde - albastru
4.	Tropeolin 00	0,1	apă	1,4 – 3,2	roșu - galben
5.	Metilviolet	0,1	apă	2,0 – 3,0	albastru - violet
6.	Metiloranj	0,1	apă	3,1 – 4,4	roșu - oranj
7.	Albastrul de bromfenol	0,1	alcool 20 %	3,0 – 4,6	galben - albastru
8.	Albastru de bromcrezol	0,1	alcool 20 %	3,8 – 5,4	galben - albastru
9.	Roșu de metil	0,1	alcool 60 %	3,7 – 5,7	roșu - galben
10.	Roșu de bromfenol	0,1	alcool 20 %	5,0 – 6,8	galben - roșu
11.	Albastru de bromtimol	0,05	alcool 20 %	6,0 – 7,5	galben - albastru
12.	Roșu neutral	0,1	alcool 60 %	6,8 – 8,4	roșu-galben - maroniu
13.	Tropeolin 000	0,1	apă	7,6 – 8,9	galben-verzui - roz
14.	Fenolftaleină	0,1	alcool 60 %	8,2 – 10,0	incolor - purpuriu
15.	Albastru de Nil	0,1	apă	10,1 – 11,1	albastru - roșu
16.	Tropeolin 0	0,1	apă	11,0 – 13,0	portocaliu - albastru
17.	1,3,5-trinitrobenzen	0,1	alcool 90 %	12,2 – 14,0	incolor-oranj

Tabelul 2.6.2. Indicatori de pH folosiți în chimia analitică

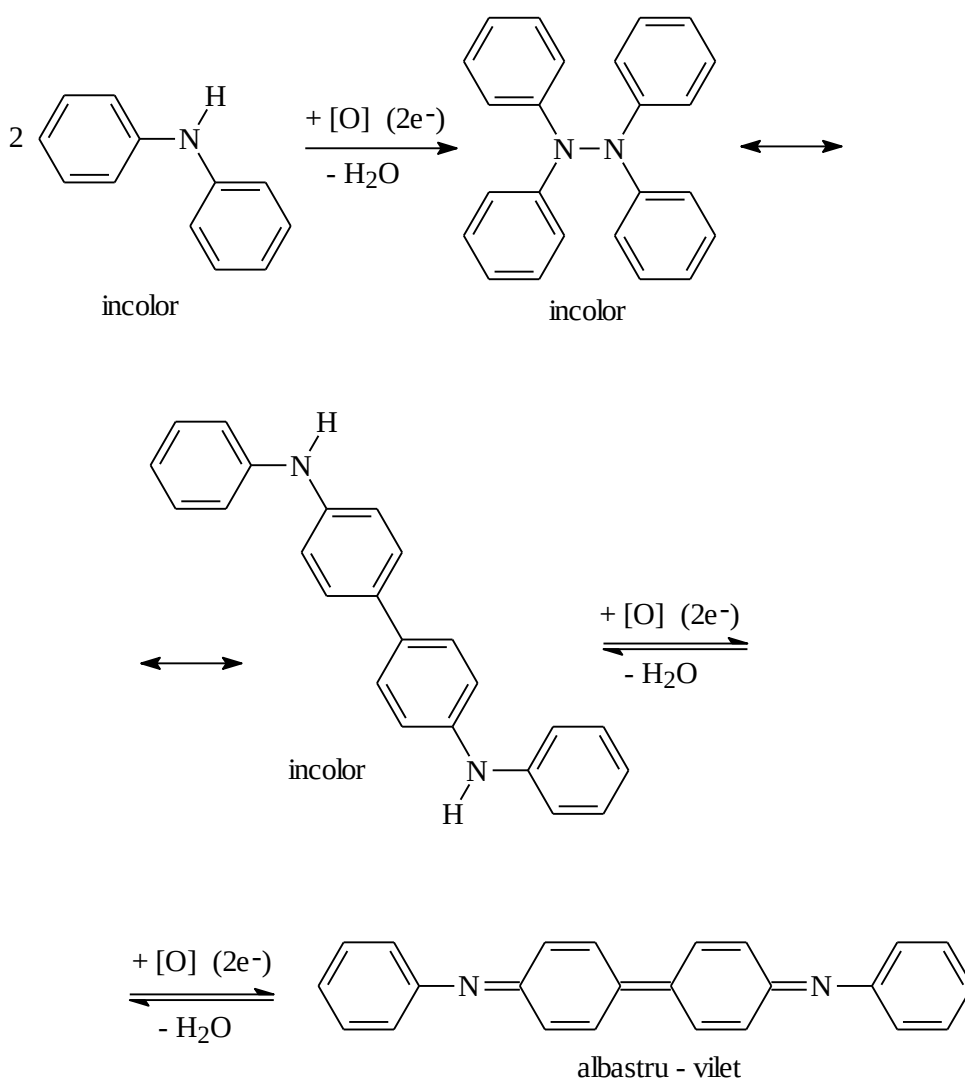
Nr. crt.	Indicatorul (masa molară)	Formula structurală
1	Metilviolet (407,99 g/mol)	
2	Acid Picric (229,11 g/mol)	
3	Tropeolin OO (375,38 g/mol)	
4	Metiloranj (327,33 g/mol)	
5	Albastru de Brom-Fenol (669,96 g/mol)	
6	Vede de Brom-Crezol (721,00 g/mol)	
7	Roșu de Metil (291,28 g/mol)	
8	Roșu de Brom-Fenol (512,17 g/mol)	

Nr. crt.	Indicatorul (masa molară)	Formula structurală
9	Albastru de Brom-Timol (624,38 g/mol)	
10	Roșu Neutral (288,78 g/mol)	
11	Tropeolin 000 (350,32 g/mol)	
12	Fenolftaleina (318,33 g/mol)	
13	Albastru de Nil (353,85 g/mol)	
14	Tropeolin O (316,26 g/mol)	
15	1,3,5-Trinitrobenzen (213,11 g/mol)	

2.3.1.2. Reactivi analitici indicatori redox

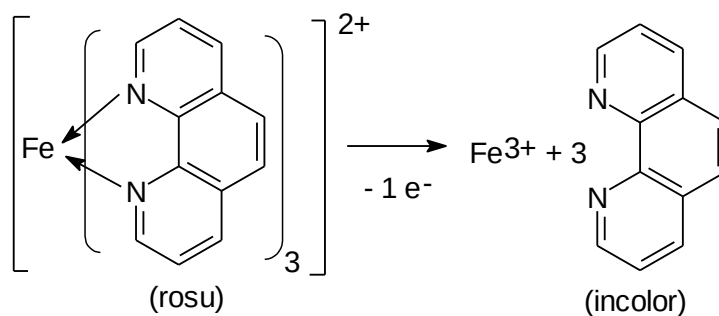
Sunt substanțe organice capabile să sufere modificări ușor sesizabile odată cu schimbarea potențialului redox al soluției în care se găsesc.

Cel mai cunoscut indicator redox este difenilamina care este incoloră în mediu reducător sau neutru și devine albastră în mediu oxidant.



Reactivii indicatori redox sunt cu atât mai specifici cu cât ei își schimbă culoarea la un potențial mai ridicat. Difenilamina care este oxidată la un potențial redus (+ 0,76 V), reacționează cu foarte multe substanțe oxidante (NO_3^- , NO_2^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ etc.) deci nu este un reactiv specific.

În schimb, combinația complexă a ionului feros cu orto-fenantrolina, virează de la roșu la incolor doar la un potențial mai mare de + 1,1 V, ceea ce ne indică prezența în soluție a unor oxidanți tari (MnO_4^- , Ce^{4+} , ClO^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) capabili să oxideze ionul Fe^{2+} la Fe^{3+} cu care o-fenantrolina nu reacționează.

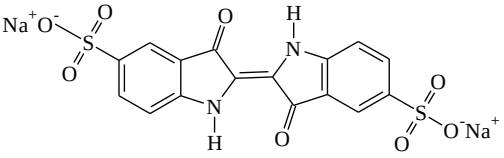
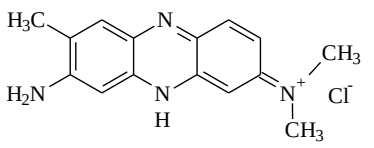
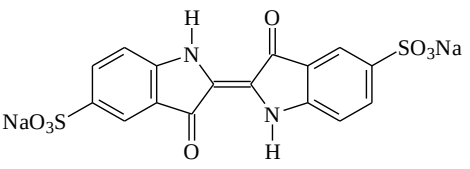
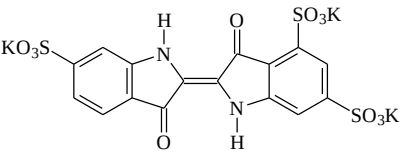
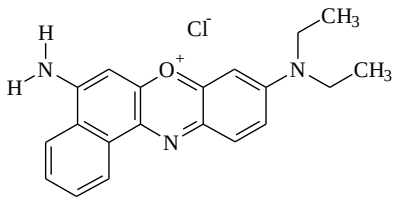


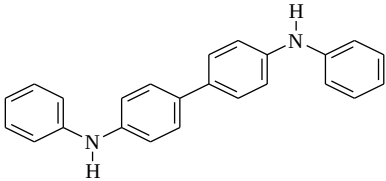
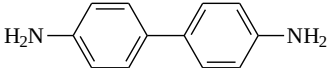
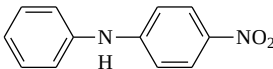
Exemple de indicatori redox sunt prezentate în tabelele 2.7.1. și 2.7.2.

Tabelul 2.7.1. Indicatori analitici redox folosiți în chimia analitică

Nr. crt.	Indicatorul	E_0 (V) pH = 0	c (%)	Solventul	Culoarea	
					forma redusă	forma oxidată
1.	Indigocarmin	0,12	0,1	apă	incolor	albastru
2.	Roșu neutral	0,24	0,1	apă	incolor	roșu
3.	Acid indigomonosulfonic	0,26	0,1	apă	incolor	albastru
4.	Acid indigodisulfonic	0,29	0,1	apă	incolor	albastru - roșcat
5.	Acid indigotrisulfonic	0,33	0,1	apă	incolor	albastru - roșcat
6.	Acid indigotetrasulfonic	0,37	0,1	apă	incolor	albastru - roșcat
7.	Albastru de Nil	0,41	0,1	apă	incolor	albastru
8.	Difenilbenzidina	0,70	0,5	H ₂ SO ₄ 20 %	incolor	violet
9.	Benzidina	0,90	0,5	H ₂ SO ₄ 20 %	incolor	albastru
10.	p – nitrodifenilamina	1,06	0,5	H ₂ SO ₄ conc.	incolor	violet

Tabelul 2.7.2. Indicatori analitici redox folosiți în chimia analitică

Nr. crt.	Indicatorul (masa molară)	Formula structurală
1	Indigocarmin (466,35 g/mol)	
2	Roșu neutral (288,78 g/mol)	
3	Sarea de sodiu a acidului indigodisulfonic (Indigocarmina) (466,36 g/mol)	
4	Sarea de potasiu a acidului indigotrisulfonic (616,74 g/mol)	
5	Albastru de Nil (353,85 g/mol)	

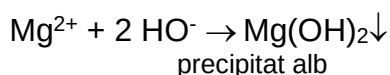
Nr. crt.	Indicatorul (masa molară)	Formula structurală
6	N,N'-Difenilbenzidină (336,44 g/mol)	
7	Benzidină (184,24 g/mol)	
8	p-nitrodifenilamină (216,22 g/mol)	

2.3.1.3. Reactivi analitici de adsorbție

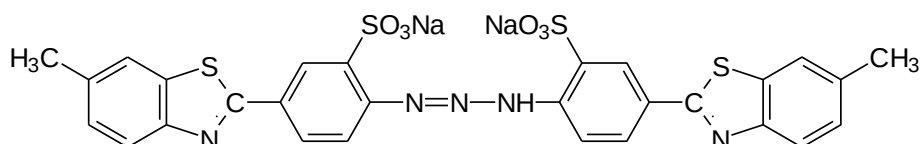
Sunt substanțe organice capabile să-și modifice culoarea sau fluorescența atunci când sunt adsorbite pe suprafața unui precipitat.

Exemplu:

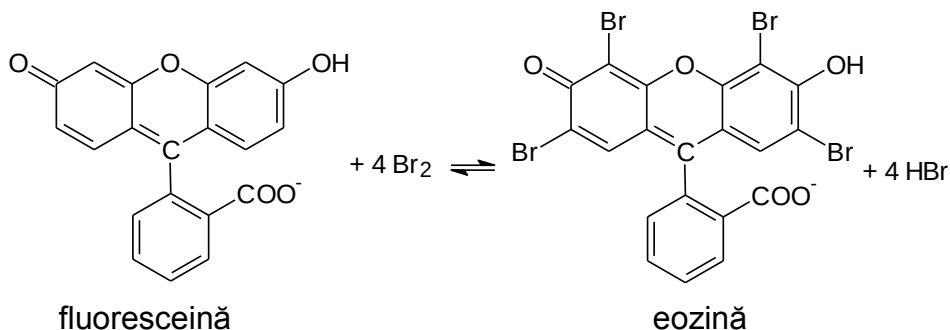
Galbenul de titan în soluția unei sări de magneziu este galben. Dacă se adaugă NaOH, magneziul se precipită sub formă de hidroxid.



Galbenul de titan se adsoarbe pe suprafața precipitatului și își modifică culoarea de la galben la roz.



Eozina își schimbă fluorescența atunci când este adsorbită pe suprafața precipitatului de AgCl.

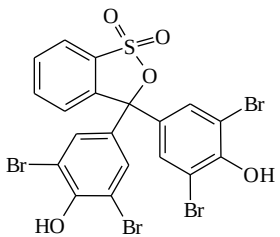
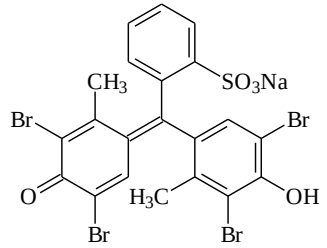
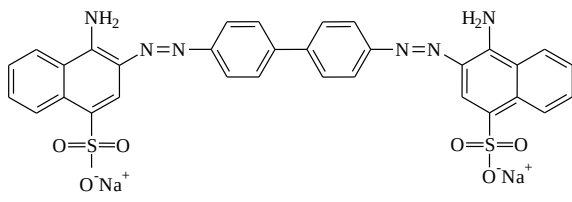
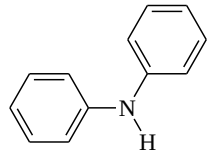
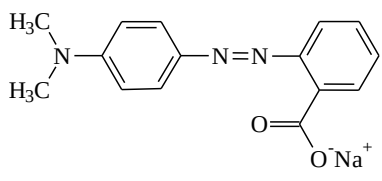
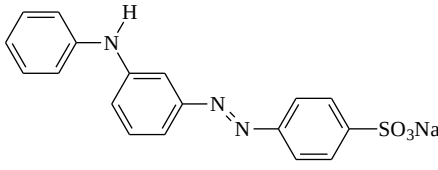


Exemple de indicatori analitici de adsorbție sunt prezentate în tabelul 2.8.1. și 2.8.2.

Tabelul 2.8.1. Indicatori analitici de adsorbție folosiți în chimia analitică

Nr. crt.	Indicatorul	Cationul	Anionul	Virajul culorii
1.	Albastru de bromfenol	Ag^+	Cl^- , Br^- , SCN^-	verde gălbui - albastru
2.	Albastru de bromcrezol	Ag^+	Cl^-	violet - verde
3.	Roșu de Congo	Ag^+	Cl^- , Br^- , I^-	roșu - albastru
4.	Difenilamină	Ag^+	Cl^- , Br^-	verde - violet
5.	Roșu de metil	Pb^{2+}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	galben - roșu
6.	Tropeolin 00	Ag^+	Cl^-	galben – roz

Tabelul 2.8.2. Indicatori analitici de adsorbție folosiți în chimia analitică

Nr. crt.	Indicatorul (masa molară)	Formula structurală
1.	Albastru de Brom–Fenol (669,96 g/mol)	
2.	Verde de Brom–Crezol (721,00 g/mol)	
3.	Roșu de Congo (696,66 g/mol)	
4.	Difenilamină (169,22 g/mol)	
5.	Roșu de Metil (291,28 g/mol)	
6.	Tropeolin 00 (375,38 g/mol)	

2.3.1.4. Reactivi analitici de complexare

Sunt substanțe de natură organică sau anorganică care conțin în molecula lor unul sau mai mulți atomi donori, generatori de liganzi, care pot forma cu cationii metalici ce conțin orbitali liberi, combinații complexe. În funcție de numărul atomilor donori liganzii pot fi clasificați în:

- liganzi monodentați (cu un singur atom donator) (anorganici sau organici);
- liganzi polidentați (di-, tri-, tetradentați etc.) (anorganici sau organici).

Exemplu de liganzi anorganici: NH_3 , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , H_2O , CN^- etc.

Exemplu de liganzi organici: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, EDTA, piridină, dimetilgloximă etc.

2.3.1.5. Reactivi analitici de precipitare

Această clasă de reactivi cuprinde de obicei o gamă largă de substanțe organice sau anorganice capabile să precipite un anumit component dintr-o soluție (cation, anion, substanță neutră etc.).

Exemplu de reactivi de precipitare: Cl^- , Br^- , I^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ClO_4^- , Ag^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} etc.

2.3.1.6. Reactivi analitici de fluorescență

Dacă un corp care este iradiat cu o radiație luminoasă de o anumită lungime de undă, de obicei din domeniul ultraviolet, emite la rândul lui lumină cu o lungime de undă mai mare (frecvență mai mică), situată în domeniul vizibil, se poate spune că prezintă fenomenul de *luminescență*.

Dacă lumina emisă de corp durează numai atât timp cât este iradiat fenomenul se numește *fluorescență*. Dacă emisia are loc și după încetarea iradierii fenomenul se numește *fosforescență*.

Această proprietate a unei substanțe poate fi folosită în analiză.

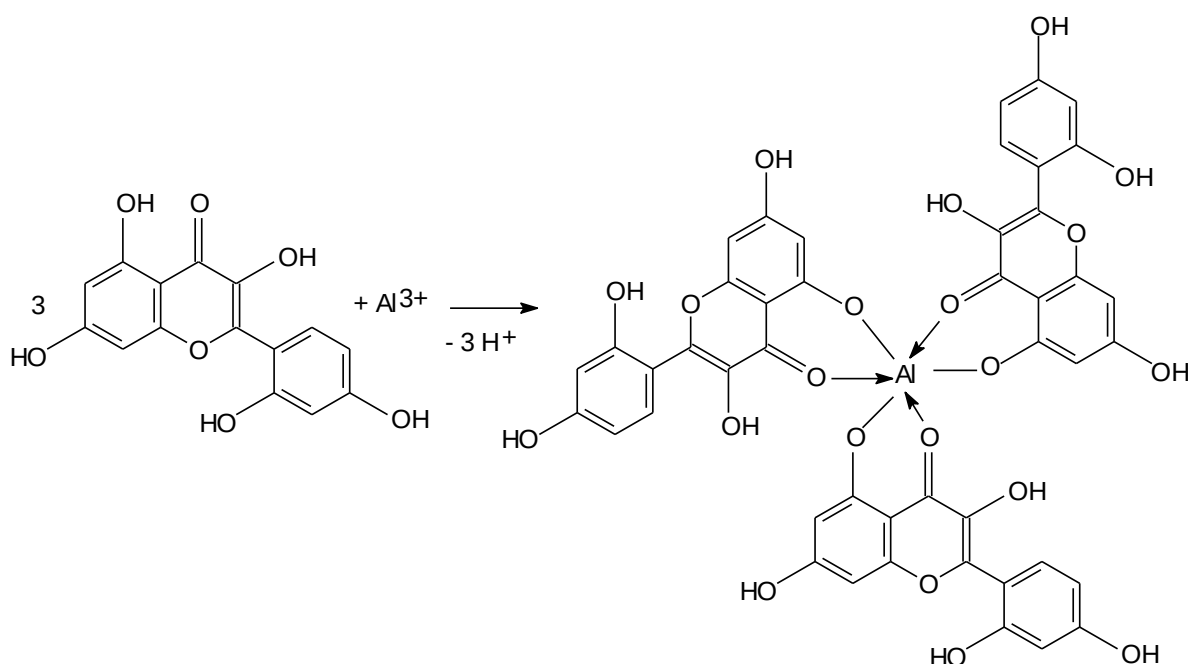
Uneori prin modificarea compoziției unei combinații care nu prezintă fluorescență apar combinații care prezintă fluorescență.

Astfel: acetatul dublu de uranil și zinc, $(\text{UO}_2)_3\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_8$ nu prezintă fluorescență în timp ce acetatul triplu de sodiu, uranil și zinc $\text{Na}(\text{UO}_2)_3\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_9$ prezintă fluorescență.



Pentru observarea fenomenului de luminescență se lucrează în lumina ultravioletă a unei lămpi cu vapori de mercur.

Recunoașterea aluminiului cu morin se bazează pe fluorescența verde a combinației formate.

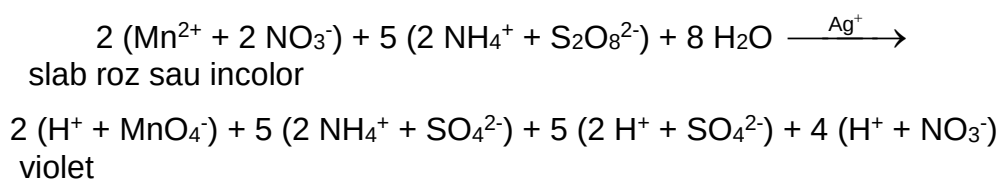


Metalele grele interferă reacția, de aceea trebuie îndepărtate în prealabil.

2.3.1.7. Reactivi analitici catalitici

Sunt substanțe care introduse într-o reacție chimică măresc viteza de atingere a echilibrului, fără a deplasa acest echilibru, substanțe care se regăsesc nemodificate la sfârșitul reacției.

Astfel, Mn^{2+} nu este oxidat de ionul persulfuric $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ decât foarte încet. În prezența Ag^+ reacția are loc rapid.



O altă clasificare a reactivilor este aceea făcută după natura acestora. Există astfel două categorii de reactivi: reactivi analitici anorganici și reactivi analitici organici.

2.3.2. CLASIFICAREA REACTIVILOR ANALITICI DUPĂ NATURA LOR

2.3.2.1. Reactivi analitici anorganici

Substanțe anorganice utilizate în analiza chimică. Exemplu: HCl, H₂S, (NH₄)₂S, (NH₄)₂CO₃, AgNO₃, BaCl₂ etc.

2.3.2.2. Reactivi analitici organici

Sunt cei mai utilizați în chimia analitică. Lor li se acordă o mare atenție unii dintre ei având o mare selectivitate și sensibilitate ridicată. Ei sunt utilizați în toate metodele analitice, chiar și în analiza de urme (ultramicroanaliza, submicroanaliza).

Pentru a putea juca rol de reactiv analitic orice substanță organică trebuie să conțină în moleculă:

- **grupări analitice funcționale** – prin care reacționează cu ionul sau componentul de analizat formând legături chimice.

Exemplu: -COOH, -OH, -SH etc.

- **grupări analitice active (donoare)** - care conțin cel puțin un atom donor, capabil să participe cu un dublet electronic la formarea legăturilor coordinative, legături generatoare de combinații complexe.

Grupările analitice active care nu participă la reacția de formare a legăturii metal-ligand, îmbunătățesc însușirile analitice ale produșilor de reacție. Astfel, gruparea dimetilamino-fenilen (CH₃)₂N-C₆H₄- produce intensificarea culorii produsului de reacție în timp ce nucleeele piridinice, picolinice, chinolinice etc. produc scăderea solubilității produșilor de reacție.

În rândul grupărilor analitice active întâlnim câteva clase:

- **grupări auxochrome pozitive** care intensifică culoarea.

Exemplu: C₆H₅ – NH – > (C₂H₅)₂N – > (CH₃)₂N – > H₂N – > HO – > CH₃O –

Intensitatea culorii crește odată cu creșterea numărului grupărilor auxochrome pozitive.

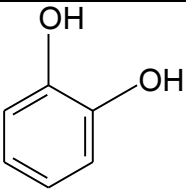
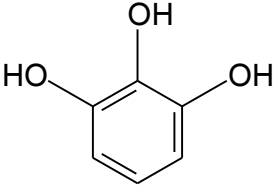
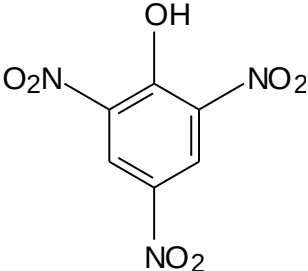
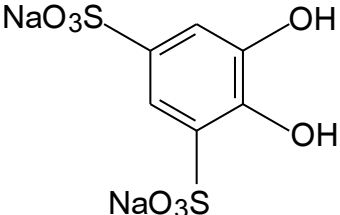
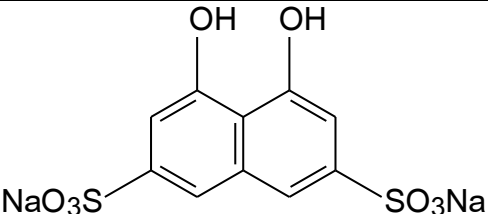
- **grupări auxochrome negative** care diminuează intensitatea culorii.

Exemplu: ON –, O₂N –; – CO –; = CH –; – N = N –

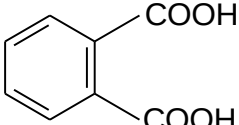
- **grupări auxochrome amfotere** cum sunt grupările vinilice și oximice.

Exemple de reactivi organici sunt prezentate în continuare.

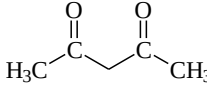
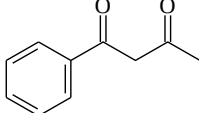
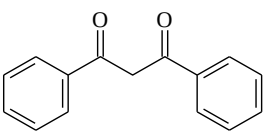
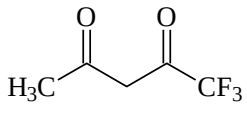
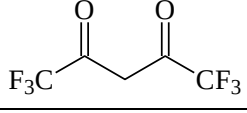
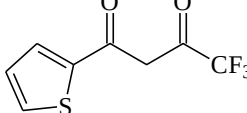
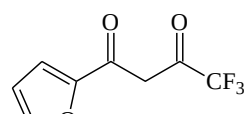
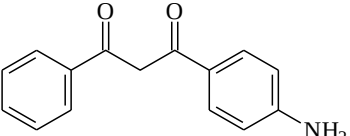
Tabelul 2.9. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip fenolic

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Pirocatechină (1,2-dihidroxibenzen)	Fe(III), Nb(V), Ta(V), Ti(IV), Ti(V)
	Pirogalolul (1,2,3-trihidroxibenzen)	Nb(V), Ta(V), Ti(IV), V(V), Mo(VI)
	Acidul picric (2,4,6-trinitrofenol)	K ⁺ , Bi ³⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
	Tironul (sarea disodică a acidului 1,2-dihidroxibenzen-3,5- disulfonic)	Fe ³⁺ , Ti(IV), Mo(VI), W(VI), V(V) etc.
	Acidul cromotrop (sarea disodică a acidului -1,8-dihidrox-naftalen-3,6- disulfonic)	Ti(IV), Cr(VI), Fe(III), Ga(III) etc.

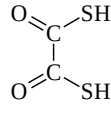
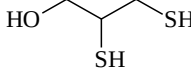
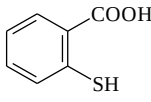
Tabelul 2.10. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip carboxilic

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
HOOC – COOH	Acid oxalic	Ca ²⁺ , Th(IV) etc.
H ₅ C ₆ – COOH	Acid benzoic	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , V(V), Th(IV), Zr(IV) etc.
H ₅ C ₆ – CH = CH – COOH	Acid cinamic	V(V)
	Acid ftalic	Zr(IV), Th(IV) etc.

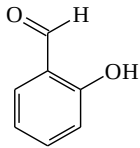
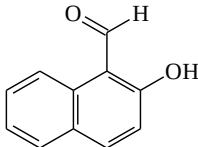
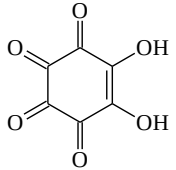
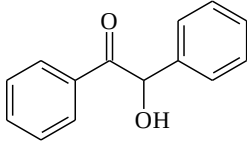
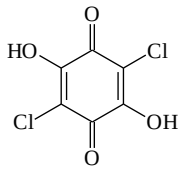
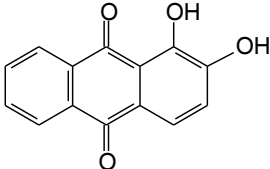
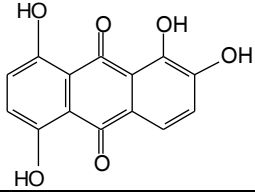
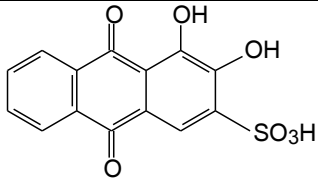
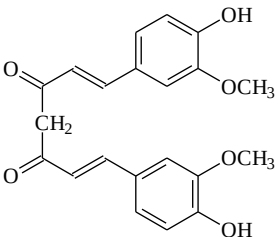
Tabelul 2.11. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip carbonilic

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Acetilacetona	Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Br^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} etc.
	Benzoilacetona	
	Dibenzoilmetan	
	Trifluoracetilacetona	
	Hexafluoracetilacetona	
	2-Tenoiltrifluoracetona	
	2-Furoiltrifluoracetona	
	p-amino-dibenzoilmetan	

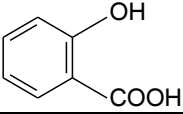
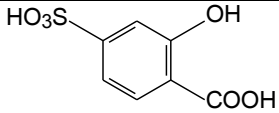
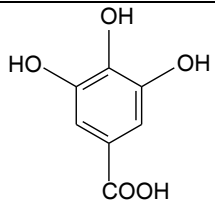
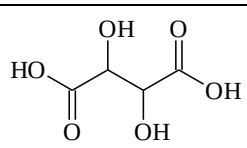
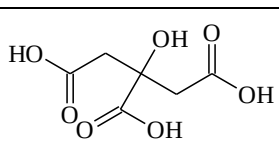
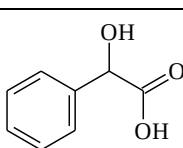
Tabelul 2.12. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu oxigen și sulf

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
$\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	Acid tioglicolic	Ag^+ , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} etc.
	Acid ditiooxamic	Ag^+ , Fe^{3+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} etc.
	2,3-dimercaptanopanol	Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} etc.
	Acid tiosalicilic	Fe^{3+} , UO_2^{2+} , Ru(IV) etc.

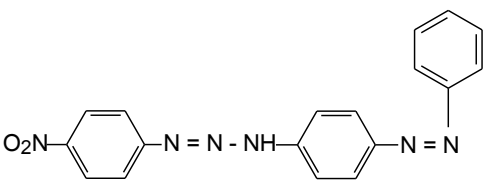
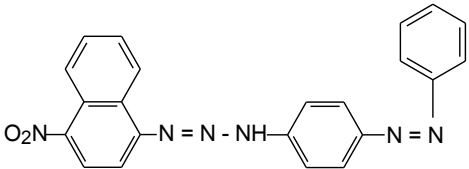
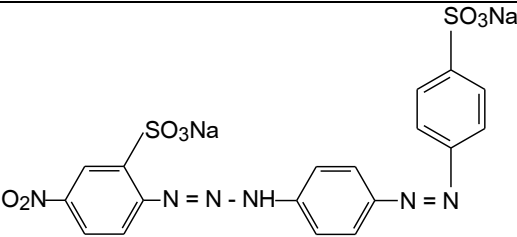
Tabelul 2.13. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip hidroxi-carbonilice

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Salicilaldehidă	Cu^{2+} , Sc^{3+} etc.
	β -hidroxinaftalinaldehidă	Be^{2+}
	Acid rodizonic	Ba^{2+} , Sr^{2+} etc.
	Benzoina (fenil- α -oxibenzilcetonă)	B(III) , Zn^{2+} , Ge(IV) etc.
	Acidul cloranilic (2,5-diclor-3,6-dihidroxichinonă)	Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} etc.
	Alizarina (1,2-dihidroxiantrachinona)	Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{2+} , In^{3+} , Zr(IV) etc.
	Chinalizarina (1,2,5,8-tetrahidroxiantrachinona)	Be^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , B(III) , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , U(VI) , Pb(II) etc.
	Alizarin S (acid-1,2-dihidroxiantrachinon-3-sulfonic)	Be^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Zr(IV) , B(III) , Th(IV) , Mo(VI) etc.
	Curcumina	Be^{2+} , Mg^{2+} , B(III) , Zr(IV) etc.

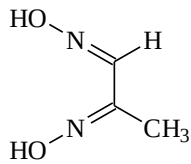
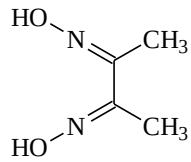
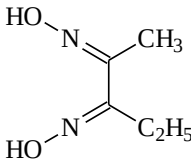
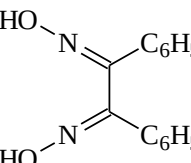
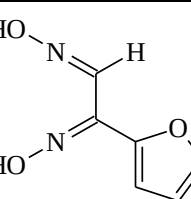
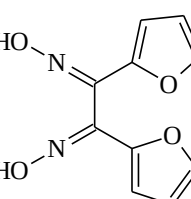
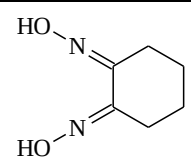
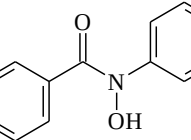
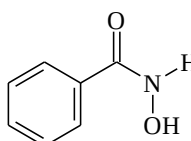
Tabelul 2.14. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip hidroxi-carboxilice

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Acid salicilic	Fe^{3+} , Ti(IV) , V(V) , UO_2^{2+} etc.
	Acid sulfosalicilic	Fe^{3+} , Ti(IV) , V(V) , UO_2^{2+} etc.
	Acid galic	Bi^{3+} , Sb(III) , Pb(III) , Fe^{3+} , V(V) , Mo(VI) etc.
	Acid tartric	La^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} etc.
	Acid citric	La^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} etc.
	Acid mandelic (acid fenil-oxiacetic)	Zr(IV) , Hf(IV)

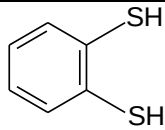
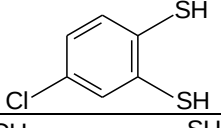
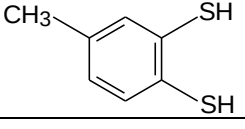
Tabelul 2.15. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip azo- și azoaminice

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Cadion (4-fenilazo-4'-nitroazodiaminobenzen)	Cd^{2+} , Pd^{2+} etc.
	Cadion 2B (4-fenilazo-4'-nitrodiazo)	Cd^{2+} , Pd^{2+} etc.
	Cadion IREA (acid-4-p-sulfofenilazo)-nitrodiazoamino-benzen-2'-sulfonic	Cd^{2+} , Pd^{2+} etc.

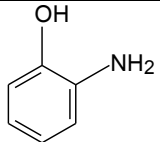
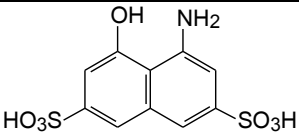
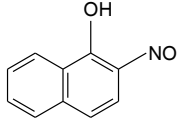
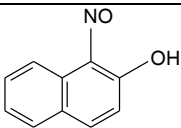
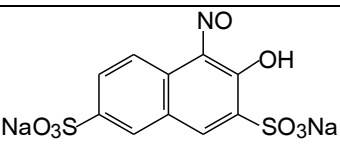
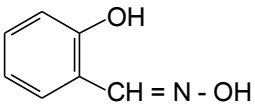
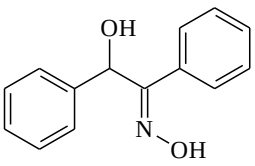
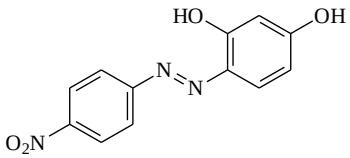
Tabelul 2.16. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip oximă

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Metilgloxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	Dimetilgloxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	Metiletilgloxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	Difenilgloxima (α -benzoildioxima)	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	α -furylgloxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	α -furildioxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	Ciclohexandiondioxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	N-benzoil-N-fenilhidroxilamină	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{2+} , Re^{2+}
	Acid benzohidroxamic	U(V) , V(V) etc.

Tabelul 2.17. Reactivi analitici organici care conțin grupări de tip tiol

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Dimercaptol (1,2-dimercaptobenzen)	Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} etc.
	4-clor-1,2-dimercaptobenzenul	Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} etc.
	Toluen-3,4-ditiolul	Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} etc.

Tabelul 2.18. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu oxigen (hidroxil) și azot

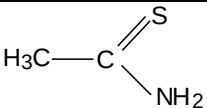
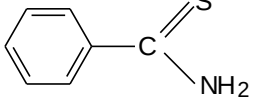
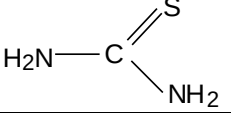
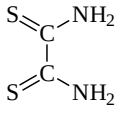
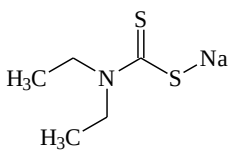
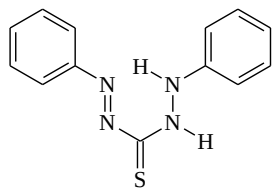
Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	o-aminofenol	Au^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} etc.
	Acidul H (acid 1-amino-8-hidroxi-naftalin-3,6-disulfonic)	Fe^{3+} , Au^{3+} etc.
	β -nitroso- α -naftol	Fe^{3+} , Co^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} etc.
	α -nitroso- β -naftol	Fe^{3+} , Co^{3+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} etc.
	Sarea nitrozo R (sarea de sodiu a acidului-1-nitrozo-2-naftol-3,6-disulfonic)	Co^{3+} , Fe^{3+} etc.
	Salicilaldoxima	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} etc.
	α -benzoinoxima	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo(VI) , W(VI) etc.
	Magnezon I (4-nitrofenil-azo-nezorcina)	Mg^{2+}

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Magnezon II (4-nitrofenil-azo-1-naftol)	Mg ²⁺
	Berilon I	Be ²⁺
	Berilon II	Be ²⁺

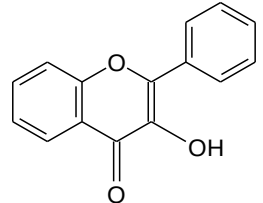
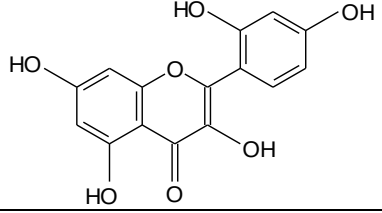
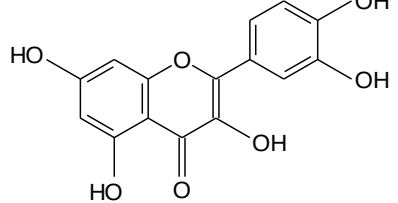
Tabelul 2.19. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu oxigen (carboxil) și azot

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
H ₂ N – CH ₂ – COOH	Glicocolul (acid α-aminoacetic)	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ etc.
	Acid antranilic	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ etc.
	Acid 5-bromantranilic	Zn ²⁺
	Acid 3-nitrozosalicilic	Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ etc.
	Acid p-nitrobenzenazosalicilic	Zr(IV), Hf(IV), Th(IV) etc.

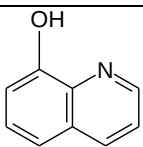
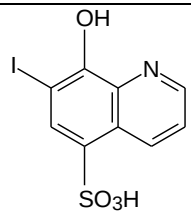
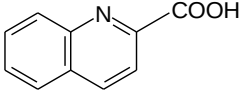
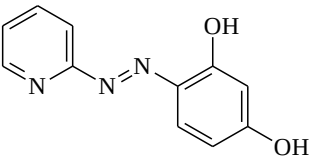
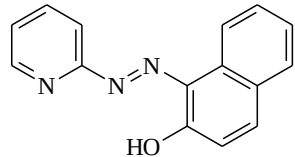
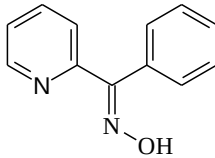
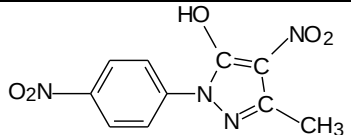
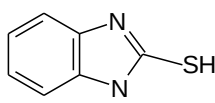
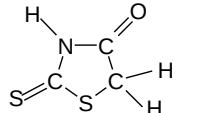
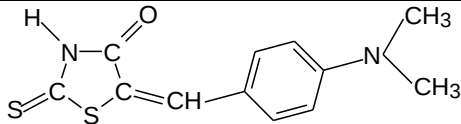
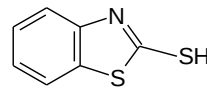
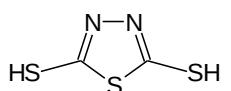
Tabelul 2.20. Reactivi analitici organici care conțin funcțiuni mixte cu sulf și azot

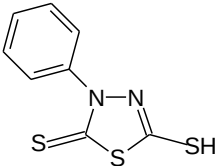
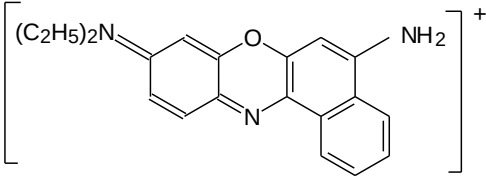
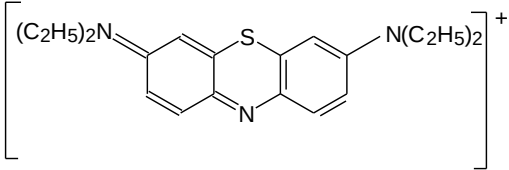
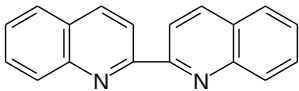
Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Tioacetamida	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , As(III) , As(V) , Sn^{2+} etc.
	Tiobenzamida	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , As(III) , As(V) , Sn^{2+} etc.
	Tiourea (tiocarbamida)	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Os(IV)
	Acid rubeanic (ditiooxamida)	Pt(IV) , Ru(IV) etc.
	Dietilditiocarbamatul de sodiu	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Mo(VI) etc.
	Difeniltiocarbazona (ditizona)	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^{+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Mo(VI)

Tabelul 2.21. Reactivi analitici organici care conțin heterocicluri cu oxigen

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Flavonolul (3-hidroxi flavona)	Ga^{3+} , Sn(IV) etc.
	Morinul (3,5,7,2',4'-pentahidroxi flavona)	Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Zr(IV) , Th(IV) etc.
	Quercetina (3,5,7,3',4'-pentahidroxi flavona)	Ga^{3+} , Hf(IV) , Zr(IV) , Nb(V) etc.

Tabelul 2.22. Reactivi analitici organici care conțin heterocicluri cu azot

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Oxina (8-hidroxicinolina)	Al^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Ga^{3+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} etc.
	Feron (acid-7-iodo-8-hidroxicinolein-5-sulfonic)	Fe^{3+} , V(V) etc.
	Acidul chinaldinic (acid-2-chinolinocarboxilic)	Ag^{+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , UO_2^{2+} etc.
	P.A.R. (piridilazorezorcină)	Co^{2+} , UO_2^{2+} , V(V) , Bi^{3+} , Cu^{2+} etc.
	P.A.N. (1-(2-piridilazo)-2-naftol)	UO_2^{2+} , V(V) , Co^{3+} , Bi^{3+} , Nb(V) , Sb^{3+} , Ta(V) etc.
	2-piridilfenilacetoxima	Ni^{2+} , Pd^{2+} , Fe^{3+} etc.
	Acid picronic (1-(p-nitrofenil)-3-metil-4-nitropirazolin-5-onă)	Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Th(IV) etc.
	2-Mercaptobenzimidazolul	Ru(IV) , Os(VIII) , Pd^{2+} etc.
	Rodanina (2-tioxo-4-tiazolidin-onă)	Ag^{+} , Au^{3+} etc.
	p-dimetilamiono-benzilidenrodanina	Ag^{+} , Au^{3+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Pt(IV) etc.
	Mercaptobenzthiazol	Ag^{+} , Au^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} etc.
	Bismutiol I	Pd^{2+} , Au^{3+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Ag^{+} , Te^{+} , Hg^{2+} etc.

Formula reactivului	Denumirea	Ionul de analizat
	Bismutiol II	Rh^{3+} , Ru^{3+} , Ir^{4+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Os^{4+} , Ag^{+} etc.
	Alabastru de Nil A	$[\text{GaX}_4]^-$, $[\text{InX}_4]^-$, $[\text{TlX}_4]^-$, (X = Br^- , I^- etc.)
	Alabastru de metilen	$[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{InBr}_4]^-$ etc.
	Cuproină	Cu^{+} etc.

2.4. MASCAREA ȘI DEMASCAREA ÎN REACȚIILE ANALITICE

Datorită lipsei reactivilor absolut specifici în procesul de identificare a unui ion, principalul neajuns este acela al prezenței în soluție a altor ioni care dau reacție pozitivă cu reactivul utilizat. Uneori separarea ionului căutat de ceilalți ioni interferenți este destul de dificilă. Pentru aceasta se urmărește scăderea concentrației ionilor interferenți sub limita de detecție.

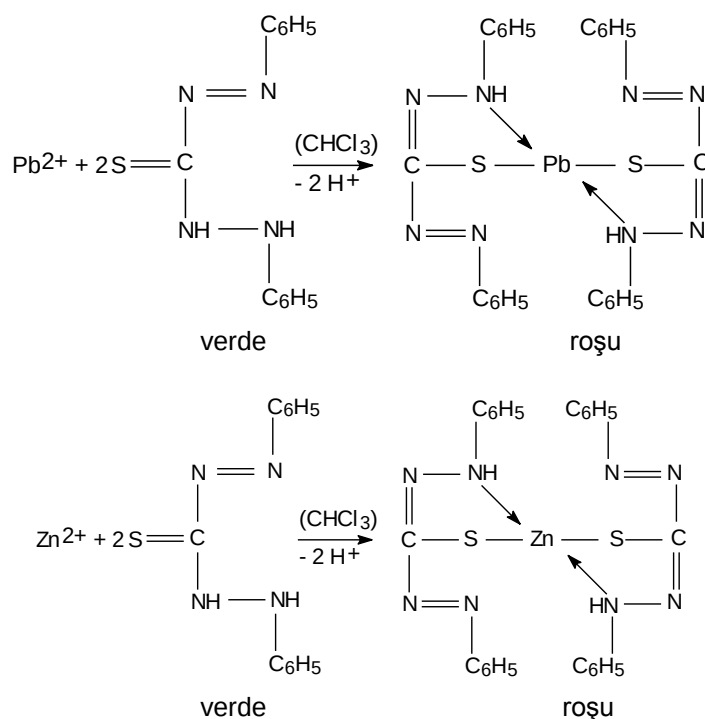
Scăderea concentrației ionilor interferenți sub limita de detecție, fără îndepărtarea lor din soluție se realizează prin procesul de mascare.

Pentru mascarea ionilor interferenți se pot utiliza toate tipurile de reacții: de precipitare, redox, de neutralizare, de complexare etc.

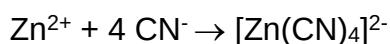
Reactivii utilizați în reacțiile de mascare se numesc agenți de mascare, iar dintre aceștia cei mai eficienți sunt agenții de mascare complexanți (chelatanți).

Acești agenți formează cu ionii interferenți combinații complexe, scăzând concentrația acestor ioni atât de mult astfel încât să nu mai fie necesară eliminarea lor din soluție, făcând ca aceștia să nu mai reacționeze cu reactivul utilizat.

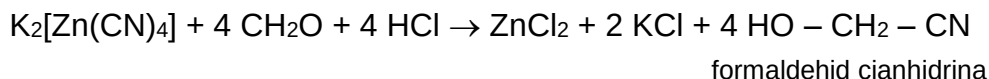
Exemplu: În cazul reacției de identificare a cationului Pb^{2+} cu ditizonă la $\text{pH} = 6,5 - 10$, reacția este interferată de prezența Zn^{2+} în soluție, amândoi cationii formând ditizonați de culoare roșie solubili în cloroform.



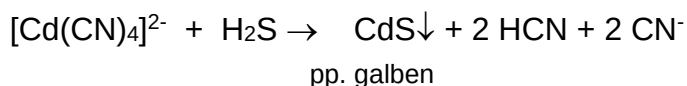
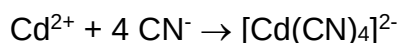
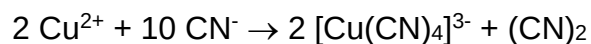
Dacă în această soluție se adaugă KCN atunci Zn^{2+} va forma o combinație complexă – tetracianozincatul de potasiu – foarte stabilă, mult mai stabilă decât ditizonatul de zinc.



După mascarea Zn^{2+} cu cianură de potasiu, ditizona adăugată va reacționa doar cu Pb^{2+} extrăgându-l în cloroform sub formă de complex, în cazul în care acest cation este prezent în amestec. Pentru identificarea ulterioară a zincului se face demascarea acestuia cu formaldehidă și acid clorhidric, când are loc reacția:



După ajustarea pH-ului la 6,5 – 10 cu soluție tampon amoniacală se poate identifica și Zn^{2+} cu ditizona. În mod similar se rezolvă și interferența reacției de precipitare a Cd^{2+} cu H_2S în prezența Cu^{2+} . În acest caz se complexează Cu^{2+} cu KCN, când se complexează și Cd^{2+} , dar $[Cd(CN)_4]^{2-}$ este instabilă față de H_2S spre deosebire de combinația $[Cu(CN)_4]^{3-}$ care este stabilă.



Ionul cianură (CN^-) maschează cationii metalelor din grupele I B și II B ale sistemul periodic ca și ionii de Fe, Co, și Ni. Dintre agenții de mascare, utilizați în mascarea cationilor amintim: CN^- , I^- , Cl^- , SCN^- , F^- , EDTA, S^{2-} , tartrat, $S_2O_3^{2-}$, NH_3 , CH_3COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $C_2O_4^{2-}$ etc.

Dintre agenții de mascare a anionilor amintim: $HO - CH_2 - CH_2 - OH$, $Hg(II)$, $HO - C_6H_5$, $Ca(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$, $Al(III)$, $Fe(III)$, $Zr(IV)$, acid ascorbic, CH_2O , MnO_4^- , $Cr(III)$ etc.

3. IONI

3.1. INFORMAȚII GENERALE

Materia nu este continuă. Ea este constituită din elemente legate între ele în diferite combinații. Elementele sunt formate din atomi (izotopi) care reprezintă cea mai mică particulă de materie care mai păstrează toate proprietățile fizice și chimice ale substanței simple corespunzătoare și care nu mai pot fi divizați prin operații chimice obișnuite. Atomii sunt constituiți din nucleu și înveliș electronic.

În nucleu se află Z protoni și N neutroni. În învelișul electronic se găsesc Z electroni. Deoarece numărul de electroni din învelișul electronic este egal cu numărul de protoni din nucleu, atomul este neutru din punct de vedere electric.

Atunci când numărul de electroni este diferit de numărul de protoni, atomul nu mai este neutru din punct de vedere electric, devenind ion.

În aceste condiții, ionii se definesc ca fiind atomi sau grupe de atomi purtători de sarcini electrice necompensate. Atunci când numărul electronilor depășește numărul protonilor ionul are sarcină negativă, este un ion negativ numit anion. Atunci când numărul electronilor este mai mic decât numărul protonilor ionul are sarcină pozitivă, este un ion pozitiv numit cation.

Transformarea atomilor în ioni negativi se realizează prin captare de electroni care are loc cu degajare de energie. Se poate defini astfel **afinitatea pentru electroni** ca fiind energia care se degajă la captarea unui electron de către un atom aflat în stare gazoasă, în vid, pentru a fi transformat în anion.

Transformarea atomilor în ioni pozitivi se face prin îndepărtarea unuia sau mai multor electroni din învelișul electronic. Acest lucru se face cu consum de energie. Se poate defini astfel **energia de ionizare** ca fiind energia consumată pentru îndepărtarea unui electron dintr-un atom aflat în stare gazoasă, în vid, pentru a fi transformat în cation.

După numărul atomilor care intră în compoziția ionilor avem:

- ioni monoatomici (elementali) (O^{2-} , Cl^- , F^- , S^{2-});
- ioni poliatomici (compuși) (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^-).

Indiferent de felul ionilor aceștia pot avea o serie de proprietăți care au fost împărțite de chimiștii analiști în două clase:

- **proprietăți generale**: numărul de oxidare, raza ionului, structura electronică periferică, caracteristica energetică, geometria ionilor poliatomici.

- **proprietăți analitice** ale ionilor: polarizația, formarea combinațiilor complexe, formarea de precipitate, culoarea, caracterul acido-bazic, caracterul redox și magnetismul ionilor.

3.2. PROPRIETĂȚI GENERALE ALE IONILOR

3.2.1. NUMĂRUL DE OXIDARE

Numărul de oxidare este proprietatea ionilor de a fi purtători de sarcini electrice necompensate. Numărul de oxidare sau valența ionului reprezintă de fapt numărul sarcinilor electrice necompensate.

În funcție de numărul de oxidare ionii se clasifică în:

- ioni monovalenți: Li^+ , Na^+ , K^+ , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- etc.;
- ioni polivalenți (di-, tri-, tetravalenți etc.): CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , S^{2-} , Ca^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} , $^-\text{OOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO}^-$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ etc.

În realitate în chimie trebuie să se facă diferența de notare între numărul de oxidare și sarcina ionului. Astfel numărul de oxidare se notează deasupra simbolului elementului sau ionului, mai întâi notând semnul și apoi numărul sarcinilor necompensate: $\overset{-2}{\text{S}}$, $\overset{-1}{\text{NO}_3}$, $\overset{-2}{\text{SO}_4}$, în timp ce sarcina ionului se notează în partea dreaptă și sus, notând mai întâi numărul sarcinilor necompensate și apoi semnul sarcinii (S^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Valența maximă a ionilor elementali nu este un număr infinit. Astfel valența maximă pozitivă a unui ion elemental este +3, iar pentru un anion elemental -2.

Sarcinile pozitive sau negative mai mici în modul decât cele menționate anterior se numesc sarcini reale. Uneori se admite existența unui număr mai mare de sarcini atât pentru ionii pozitivi cât și pentru cei negativi, sarcini considerate formale. Cationul cu sarcină formală, denumit și cationid, nu poate exista sub formă de ion elemental în soluție. Un cationid se găsește de obicei în compoziția unui anion complex.

Exemplu: AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , SnS_3^{2-} .

Sarcinile formale se notează în dreapta simbolului elementului și în paranteză rotundă cu cifre romane.

Exemplu: As(V) , Sn(IV) , Sb(V) .

3.2.2. RAZA IONILOR

Este o proprietate fizică, periodică a ionilor elementali. Pentru acești ioni raza depinde de poziția acestora în sistemul periodic, deci de numărul de straturi și substraturi. Raza ionilor crește în grupă de sus în jos.

Exemplu: În grupa metalelor alcalino-pământoase razele ionilor sunt: Be^{2+} (0,27 Å), Mg^{2+} (0,72 Å), Ca^{2+} (1,00 Å), Sr^{2+} (1,16 Å), Ba^{2+} (1,36 Å), iar în grupa halogenilor: F^- (1,33 Å), Cl^- (1,81 Å), Br^- (1,96 Å), I^- (2,20 Å).

În perioadă raza ionilor monoatomici pozitivi scade de la stânga la dreapta, la fel ca și a ionilor negativi.

Exemplu: Pentru cationi: Na^+ (1,02 Å), Mg^{2+} (0,72 Å), Al^{3+} (0,53 Å) sau pentru

anioni: P(III) (2,12 Å), S²⁻ (1,84 Å), Cl⁻ (1,81 Å).

Raza elementelor din grupele principale este mai mare decât cea a elementelor din grupele secundare.

Exemplu: Ca²⁺ (0,99 Å), Zn²⁺ (0,74 Å); Sr²⁺ (1,13 Å), Cd²⁺ (0,97 Å).

Raza ionică scade odată cu creșterea sarcinii pozitive în cadrul aceleiași perioade.

Exemplu: Na⁺ (0,95 Å), Mg²⁺ (0,65 Å), Al³⁺ (0,50 Å), Si(IV) (0,41 Å), P(V) (0,35 Å), S(VI) (0,29 Å), Cl(VII) (0,26 Å).

Raza ionilor negativi scade cu numărul sarcinilor negative pentru aceeași perioadă.

Exemplu: C (IV) (2,6 Å), N (III) (1,71 Å), O²⁻ (1,42 Å), F⁻ (1,36 Å).

Pentru ionii poaliatomici raza ionilor depinde de natura atomilor componenți, de numărul atomilor componenți, de tipul legăturilor din interiorul acestor ioni.

Exemplu: În anionii oxigenați ai clorului, raza ionică crește o dată cu creșterea numărului atomilor de oxigen.

Raza crește astfel: ClO⁻ < ClO₂⁻ < ClO₃⁻ < ClO₄⁻.

Raza anionului PO₄³⁻ este < decât cea a AsO₄³⁻, deoarece și $r_{P(V)} < r_{As(V)}$.

Pentru ionii aceluiasi element, raza scade cu creșterea sarcinii electrice pozitive și crește cu creșterea sarcinii electrice negative.

Exemplu: $r(\text{Co}^{3+}) < r(\text{Co}^{2+})$; $r(\text{O}^-) < r(\text{O}^{2-})$.

3.2.3. STRUCTURA ELECTRONICĂ A IONILOR MONOATOMICI

Structura electronică sau configurația electronică a ionilor elementali reprezintă distribuția electronilor din învelișul electronic al ionului în straturi și substraturi. Configurația electronică determină caracterele analitice ale ionilor.

În funcție de structura electronică deosebim următoarele categorii de ioni:

- *ioni fără înveliș electronic.* În această grupă intră doar H⁺. El posedă doar nucleul în care se găsește un proton. Are, din acest motiv, un volum foarte mic ($r \cong 10^{-14}$ m) și o sarcină relativ mare, fapt ce îi conferă proprietăți speciale.
- *ioni cu structură saturată de 2 electroni [1s²].*

Exemplu: H⁺, Li⁺, Be²⁺, B³⁺.

- *ioni cu structură saturată de 8 electroni [ns²np⁶].*

Exemplu: Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Si(IV), P(III), S²⁻, Cl⁻, F⁻, O²⁻, N(III), Ca²⁺, K⁺.

- *ioni cu structură pseudosaturată de 18 electroni [ns²np⁶nd¹⁰] –* sunt generații de elemente din grupele principale (în stare superioară de valență) cât și de elementele din grupele secundare.

Exemplu: Sn(IV), As(V), Sb(V), Cu⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ etc.

- *ioni cu structură specială (18 + 2 electroni) [ns²np⁶(n+1)s²nd¹⁰] –* sunt generații de elemente din grupele III A, IV A, V A ale sistemului periodic, în starea inferioară

de valență a acestora.

Exemplu: Tl^+ , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , $As(III)$.

- *ioni cu structură nesaturată (18 electroni incompleți)* [$ns^2np^6nd^x$: x este cuprins între 1 și 9]. Astfel de ioni dau atomii metalelor tranziționale care formează ioni cu substratul "d" incomplet.

Exemplu: Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} etc.

- *ioni cu orbitali f incomplet ocupați* cu electroni. Aparțin lantanidelor și actinidelor.

3.2.4. CARACTERISTICA ENERGETICĂ A IONILOR

Principala mărime ce caracterizează ionii și combinațiile lor este *potențialul ionic*. Acesta se exprimă prin raportul dintre sarcina ionului (Q) și raza cristalografică (r) (Q/r). Deoarece potențialele ionice ale cationilor cu număr maxim de oxidare sunt funcții periodice ale sarcinii nucleelor lor (Z), ele au o strânsă legătură cu proprietățile acido-bazice ale hidroxizilor cu energia de hidratare a ionilor, cu conductibilitatea electrică și cu volatilitatea clorurilor etc.

Ținând seama de faptul că un ion poate forma diverse combinații, este evident că în funcție de natura acestora și de forma lor cristalină, un ion poate avea mai multe raze cristalografice, deci și potențiale ionice diferite. Valorile potențialelor ionice ale aceluiași ion sunt foarte apropiate, chiar dacă ușor diferite.

Pe baza potențialelor ionice se poate explica caracterul acido-bazic al hidroxizilor. În cazul cationilor care au aceeași sarcină, caracterul bazic crește odată cu scăderea potențialului ionic, deci odată cu creșterea razei ionice.

Exemplu: $LiOH < NaOH < KOH$.

O altă mărime care caracterizează interacția unui ion cu alți ioni este *caracteristica electrostatică*, exprimată prin raportul Q^2/r .

Caracteristica covalentă (K) exprimă afinitatea ionului față de electroni în soluție. Însușirile analitice ale ionilor se pot explica pe baza caracteristicii covalente (mai bine decât pe baza caracteristicii electrostatice), adică pe baza afinității față de electroni, pe care o manifestă cationii în soluție.

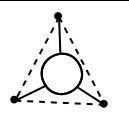
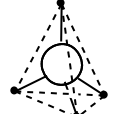
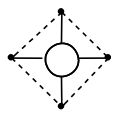
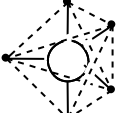
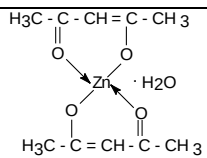
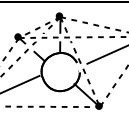
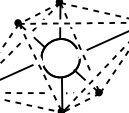
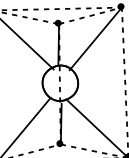
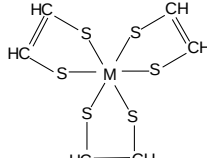
Exemplu: comportarea față de S^{2-} . Cationii care au afinitate mare pentru electroni (Hg^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Cu^{2+} etc.) formează cu H_2S sulfuri greu solubile. Cationii care au valori mici ale caracteristicii covalente (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} etc.) formează sulfuri solubile.

Caracteristica electrostatică (Q^2/r) și caracteristica covalentă (K) caracterizează relația donor-acceptor în reacțiile cu formare de combinații complexe, combinații greu solubile sau combinații puțin dissociate.

3.2.5. GEOMETRIA IONILOR POLIATOMICI

Geometria ionilor poliatomici depinde de o serie de factori: natura atomului generator de complex, numărul de atomi componenți, tipul de hibridizare, felul legăturilor etc. Principalele forme geometrice întâlnite la diversele tipuri de ioni poliatomici alături de câteva exemple de ioni aparținând acestor clase sunt prezentate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Formele geometrice ale principalelor tipuri de ioni complecși

Tipul Ionului	Tipul de hibridizare	Forma geometrică		Exemple
EX^- , E_2^{2-} , E_2^{2+}	sp		liniară	HO^- , CN^- , ClO^- , O_2^{2-} , Hg_2^{2+} , BrO^-
EX_2^+ , EX_2^- , EXY^- , E_3^{3-}	sp, ds, dp		liniară	$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(CN)_2]^+$, $[CuCl_2]^-$, NCS^- , NCO^-
	sp^2 d^2s		angulară	NO_2^- , ClO_2^-
EX_3^-	sp^2 , d^2s		triunghiulară	NO_3^- , CO_3^{2-}
	p^2d		piramidală	SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^-
EX_4^- , EX_4^{2-} , EX_4^{2+} , EX_3Y^+	sp^3 d^3s		tetraedrică	$[MnX_4]^{2-}$, $[ZnI_4]^{2-}$, $[FeCl_4]^-$, $[Co(CCN)_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, MnO_4^- , PO_4^{3-} , MnO_4^{2-}
	dsp^2 d^2sp		plan-pătrat	$[NiCl_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[CuCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[PtPyCl_3]^+$
EX_3Y_2 , EX_5^-	dsp^3 , d^3sp , d^2sp^2		bipiramidă trigonală	
	d^4s		piramidă pătratică	$[NiBr_3(P(C_2H_5)_3)_2]$
EX_6^- , EX_6^{2+} , EX_6^{2-} , EX_6^{3-}	d^2sp^3 sp^3d^2		octaedrică	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$
	d^4sp		prismă trigonală	
EX_7^{3-} , $EX_2Y_5^{3-}$, EXY_6^{3-}	d^3sp^3	bipiramidă pentagonală		$[ZrF_7]^{3-}$
	d^2sp	octaedru piramidat		$[NbOF_6]^{3-}$
	d^4sp^2	prismă trigonală piramidată		$[TaF_6]^{2-}$
EX_6^{2-} , EX_8^{3-}	d^5sp^2	cubică		$[U(NCS)_8]^{4-}$
	d^4sp^3	antiprismă pătratică		$[TaF_8]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$
	d^4sp^3	Dodecaedru trigonal		$[Cr(O_2)_4]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$

3.3. PROPRIETĂȚILE ANALITICE ALE IONILOR

Sunt acele proprietăți ale ionilor sau moleculelor care permit identificarea lor, sau utilizarea acestora în identificarea altor componente. Aceste proprietăți conduc la formarea de compuși ușor de observat cu ajutorul organelor noastre de simț (nas, ochi).

Dintre aceste proprietăți amintim: polarizația ionilor, culoarea combinațiilor, formarea complexilor, formarea precipitatelor, caracterul acido-bazic al ionilor, caracterul redox al ionilor și magnetismul ionilor.

3.3.1. POLARIZAȚIA IONILOR

Formarea legăturilor intermediare, parțial ionice – parțial covalente, decurge din deformarea ionilor prin polarizare. Câmpul pozitiv al cationilor atrage electronii din orbitalii anionilor (polarizează anionii). Cationii având dimensiuni mai mici sunt mai slab polarizați.

Polarizarea ionică este definită ca fenomenul de deformare a învelișurilor electronice exterioare ale ionilor, sub acțiunea unui câmp electric sau magnetic extern. Câmpul electric sau magnetic extern provine de cele mai multe ori de la un ion vecin. Ionii monoatomici posedă doar câmp electric, fără a avea și dipol magnetic, în timp ce majoritatea ionilor poliatomici posedă atât câmp electric cât și dipol magnetic.

Deformarea învelișului electronic extern, ca urmare a polarizării, determină apariția unui dipol indus, dipol care duce la orientarea ionilor sub acțiunea unui câmp magnetic sau electric extern. Deformabilitatea, respectiv polarizabilitatea α exprimă tendința ionilor de a se deforma prin polarizare indusă.

$$\alpha = \frac{3R}{4N_A}$$

unde: N_A = numărul lui Avogadro;

R = refracția moleculară.

Momentul electric al dipolului indus temporar este proporțional cu intensitatea câmpului electric inductor și cu polarizabilitatea.

$$\mu_i = \alpha \cdot E$$

unde: μ_i = moment electric al dipolului indus;

E = intensitatea câmpului electric inductor.

Polarizația moleculară se poate calcula pornind de la ecuația lui Debye:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

componentă
magnetică

unde: ϵ_0 = permitivitatea vidului;

ϵ_r = permitivitatea relativă a mediului

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

unde: ϵ = permitivitatea mediului;

N = numărul de molecule din unitatea de volum.

Ecuatia lui Clausius-Mossotti:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N}{3 \epsilon_0}$$

reprezintă aceeași expresie dar fără contribuția momentului de dipol.

$$N = \frac{n}{V} = \frac{v \cdot N_A}{V} = \frac{m \cdot N_A}{M \cdot V} = \frac{\rho \cdot N_A}{M}$$

$$N = \frac{\rho \cdot N_A}{M}$$

unde: ρ = densitatea probei;

M = masa molară a moleculelor.

$$\frac{N_A}{N} = \frac{M}{\rho}$$

Polarizația molară, P_m , se calculează cu expresia:

$$P_m = \frac{N_A}{3 \epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \frac{N_A}{3 \epsilon_0} \cdot \frac{3 \epsilon_0}{N} = \frac{M}{\rho} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right)$$

Polarizația moleculară poate fi de mai multe feluri:

- *polarizație electronică de deplasare* (deplasarea electronilor din învelișul electronic fără deplasarea poziției atomilor din interiorul unui ion);
- *polarizație atomică de deplasare* (deplasarea atomilor din interiorul ionului);
- *polarizație de orientare* (orientarea dipolilor sub influența câmpului exterior).

Orientarea momentului de dipol permanent sub influența unui câmp electric exterior se produce cu atât mai ușor cu cât dipolul este mai mare și este funcție de intensitatea câmpului.

Ionii se comportă într-un câmp electric sau magnetic asemănător moleculelor, cu deosebirea că ei sunt purtători de sarcini electrice.

Experimental s-au demonstrat următoarele:

- deformabilitatea ionilor monoatomici este cu atât mai mare cu cât ionul are mai mulți electroni în stratul extern [structură saturată < structură nesaturată < structură

pseudosaturată < structură specială de (18 + 2) electroni];

- deformabilitatea ionilor izoelectronici scade pe măsură ce crește sarcina electrică pozitivă și crește pe măsură ce crește numărul sarcinilor negative.

Exemplu: $O^{2-} > F^{-}$, $Na^{+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$.

- deformabilitatea ionilor cu aceeași structură electronică periferică crește cu creșterea razei ionului.

Exemplu: $F^{-} < Cl^{-} < Br^{-} < I^{-}$; $Li^{+} < Na^{+} < K^{+}$; $O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-} < Te^{2-}$; $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$.

- deformabilitatea ionilor poliatomici depinde de structura și geometria acestora, precum și de natura atomilor din compoziție.

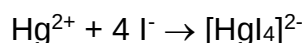
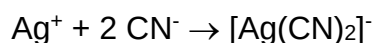
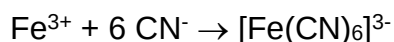
Acțiunea polarizantă a cationilor este funcție de numărul de electroni periferici, fiind cu atât mai mare, cu cât sunt mai mulți electroni. În același timp ionii care polarizează cel mai puternic sunt și cel mai ușor deformabili. De exemplu în grupa Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} cationul Hg^{2+} fiind cel mai puternic polarizant și având raza cea mai mare, este și cel mai deformat. În această serie, pentru ioduri, HgI_2 este foarte greu solubilă, pe când Zn^{2+} fiind cel mai slab polarizant dintre cei trei cationi și având raza cea mai mică, ZnI_2 este o combinație solubilă.

Datorită fenomenului de polarizație se pot explica o serie de comportări ale ionului în soluție cum ar fi: formarea combinațiilor complexe, formarea de precipitate, formarea de combinații colorate etc.

3.3.2. FORMAREA DE COMBINAȚII COMPLEXE

Formarea combinațiilor complexe este o consecință a polarizației ionilor. Polarizația reciprocă a ionului metalic generator de complecși și a ligandului duce la realizarea de legături covalente (polare și coordinative) care permit fixarea liganizilor în sfera interioară de coordinație.

Exemplu:



Acțiunea polarizantă a ionilor metalici centrali, generatori de complecși, crește cu sarcina pozitivă și cu scăderea razei cationului. În acest sens crește și stabilitatea combinațiilor complexe.

Exemplu: $r_{\text{Co}^{3+}} < r_{\text{Co}^{2+}}$ deci stabilitatea combinațiilor complexe de Co^{3+} este mai mare decât cea a combinațiilor complexe de Co^{2+} . La fel și pentru fier: stabilitatea combinațiilor complexe ale Fe^{3+} este mai mare decât cea a Fe^{2+} .

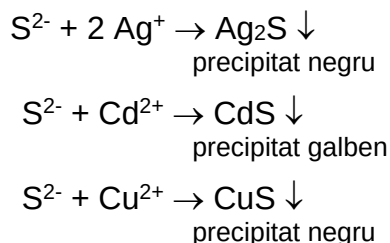
Cationii metalelor alcaline și alcalino-pământoase au rază mare, sarcină mică, fiind cel mai puțin polarizabili. Ei nu pot genera combinații complexe în condiții normale.

Liganzii cel mai des întâlniți sunt aceia care au în compoziția lor atomi ușor deformabili ai nemetalelor (C, N, S, Cl, Br, I, O).

3.3.3. FORMAREA DE PRECIPITATE

O altă consecință a polarizației reciproce a ionilor este capacitatea de a forma compuși greu solubili. Datorită acestei polarizații legătura ionică se transformă în legătură covalentă. Solubilitatea scade cu creșterea polarizabilității.

Astfel se explică formarea sulfurilor greu solubile. Anionul S^{2-} este slab deformat de cationii cu structuri de 2 electroni și de cationii cu structuri de 8 electroni, motiv pentru care sulfurile acestor cationi sunt solubile. Anionul S^{2-} este puternic deformat de cationii cu structură de 18 electroni, 18 electroni incompletă și $(18 + 2)$ electroni, motiv pentru care sulfurile acestor cationi sunt insolubile.



Același lucru se întâmplă și cu halogenurile și pseudohalogenurile care formează săruri solubile cu cationii metalelor alcaline și alcalino-pământoase în timp ce cu cationii de Ag^+ , Cu^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} formează combinații greu solubile.

Exemplu:

Solubilitatea pseudohalogenurilor și halogenurilor de argint crește în ordinea $\text{AgI} < \text{AgCN} < \text{AgSCN} < \text{AgBr} < \text{AgCl}$ deoarece deformabilitatea acestor anioni scade în ordinea: $\text{I}^- > \text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$.

Atunci când anionii sunt greu polarizabili combinațiile sunt solubile (AgClO_4 , AgNO_3 , AgF etc.).

3.3.4. CULOAREA SUBSTANȚELOR

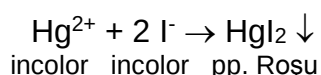
Culoarea substanțelor, în general, este o caracteristică dată de configurația electronică periferică. Astfel, cationii cu configurația electronică de $2e^-$, $8e^-$, $18e^-$, $(18 + 2)e^-$, având doar orbitali complet ocupați cu câte $2e^-$ cu spin opus formează, în soluție, cu anionii greu polarizabili, compuși incolori (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cl^- , S^{2-} , O^{2-} , F^- etc.).

Ionii, în compoziția cărora intră orbitali ocupați cu câte un electron neîmperecheat, deci ionii care au orbitali "d" monoelectrici formează cu anionii greu polarizabili combinații colorate în soluție: Cu^{2+} (săruri albastre), Ni^{2+} (verzi), Mn^{2+} (roz), Co^{2+} (roz), Cr^{3+} (violet), Cr(VI) (galbene sau portocalii în funcție de pH), Mn(VI) (verzi), Mn(VII) (violet), Fe^{2+} (verzi), Fe^{3+} (galbene) etc.

De amintit că acești cationi formează și combinații complexe tot colorate: $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (violet), $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ (albastru).

Apariția culorii este uneori și o consecință a polarizării ionilor.

Exemplu:

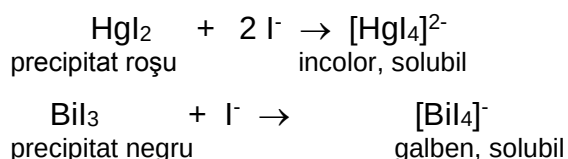


Colorația și precipitatul rezultă datorită polarizării reciproce a celor doi ioni.

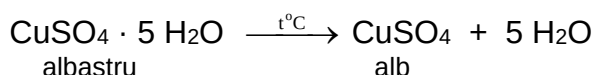
Atunci când într-o serie de săruri cationul este comun dar diferă anionul, configurația obținută va avea o colorație cu atât mai accentuată cu cât anionul va fi mai polarizat. Polarizabilitatea crește în seria anionilor următori astfel: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{S}^{2-}$. În reacție cu Hg^{2+} se vor forma combinațiile: HgCl_2 (incoloră, solubilă), HgBr_2 (galbenă, solubilă), HgI_2 (roșie-portocalie, insolubilă), HgS (neagră, insolubilă).

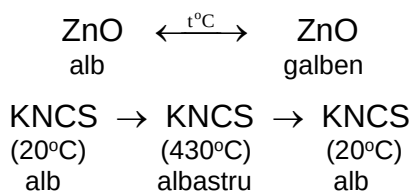
Și cationii joacă același rol în cazul sărurilor conținând anion comun. Astfel polarizabilitatea cationilor crește în ordinea: $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ iar sulfurile au următoarele caracteristici: ZnS (albă, solubilă la pH acid) $< \text{CdS}$ (galbenă, insolubilă la pH acid) $< \text{HgS}$ (neagră, insolubilă la pH acid).

Uneori complexarea scade polarizația, ca urmare a deformării simetrice, producând dispariția culorii:



Temperatura joacă și ea un rol în apariția sau dispariția culorii:

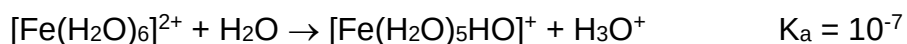




3.3.5. CARACTERUL ACIDO-BAZIC AL IONILOR

În definiția Lewis acizii se definesc ca fiind substanțe care în soluție acționează ca un acceptor, iar bazele ca un donator de perechi de electroni. Conform acestei teorii este evident faptul că anionii pot funcționa ca baze Lewis iar cationii ca acizi Lewis.

Unii cationi având capacitatea de a accepta perechi de electroni în soluție pot coordina în jurul lor molecule de apă (se hidratează) funcționând ca acizi Brønsted. Funcția acidă a cationilor crește cu creșterea sarcinii și cu scăderea razei ionice.

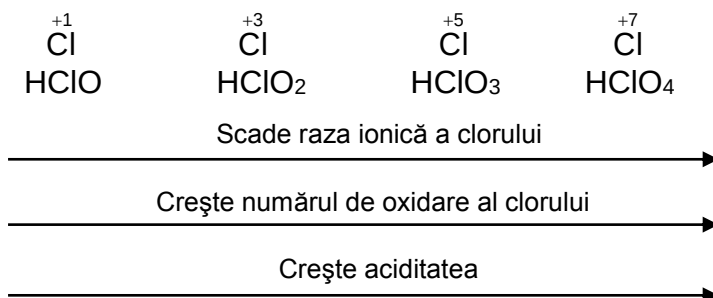


Aciditatea cationilor crește odată cu numărul sarcinilor pozitive.

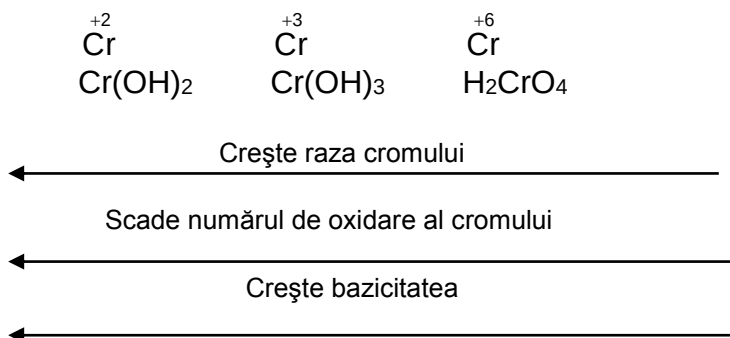
Funcția bazică a anionilor este cu atât mai accentuată cu cât sarcina negativă este mai mare și raza mai mică.

Exemplu: $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$; $\text{O}^{2-} > \text{S}^{2-}$.

Exemplu:



Exemplu:



3.3.6. CARACTERUL REDOX AL IONILOR

Se referă la capacitatea ionilor de a ceda sau a accepta electroni. Prezența sarcinilor pozitive necompensate, în cationi, îi transformă pe aceștia în oxidanți, cationii reducându-se, prin captare de electroni.

Caracterul oxidant al cationilor crește odată cu creșterea sarcinii cationului și cu scăderea razei acestuia. Cationii cu structură de $18 e^-$ și $(18 + 2) e^-$, și structură nesaturată sunt oxidanți mai puternici decât cei cu structură de $2 e^-$ și $8 e^-$ care nu se reduc decât electrolytic.

Prezența sarcinilor negative în anioni îi face pe aceștia capabili să poată ceda electroni, să se oxideze, deci să fie reducători. Caracterul reducător al anionilor este cu atât mai accentuat cu cât sarcina negativă a acestora este mai mare și raza este mai mare.

3.3.7. MAGNETISMUL IONILOR

Orice substanță introdusă într-un câmp magnetic suferă un fenomen de polarizație magnetică, dobândind proprietăți magnetice, care pentru ioni sunt determinate de structura electronică și de temperatură.

După comportarea față de polii unui magnet întâlnim:

- **substanțe diamagnetice** – respinse de polii unui magnet până sunt scoase din câmp;

- **substanțe paramagnetice** – atrase de polii unui magnet.

Momentul magnetic indus în unitatea de volum a substanței respective (J) este proporțional cu intensitatea câmpului magnetic inductor (H).

$$J = \chi \cdot H$$

unde: χ = coeficient denumit susceptibilitate magnetică, definit ca fiind momentul magnetic indus într-un mL de substanță de un câmp magnetic inductor cu intensitatea de un Gauss;

H = intensitatea câmpului magnetic inductor.

Inducția magnetică în acest caz va fi:

$$B = H + 4 \pi \cdot J = H (1 + 4 \pi \cdot \chi)$$

$$\frac{B}{H} = (1 + 4 \pi \cdot \chi) = \text{permeabilitatea magnetică}$$

Pentru substanțele diamagnetice susceptibilitatea este negativă. Pentru substanțele paramagnetice susceptibilitatea este pozitivă.

Atunci când χ are valori foarte mici $B \cong H$ iar substanțele sunt feromagnetice.

Diamagnetismul este specific ionilor cu electroni cuplați 2 e⁻, 8 e⁻, (18+2) e⁻, 18 e⁻.

Exemplu: Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Cl⁻, F⁻, Br⁻, Zn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, Bi³⁺, Sb³⁺, Pb²⁺ etc.

Paramagnetismul este specific ionilor cu structură nesaturată.

Exemplu: Fe²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cr³⁺ etc.

3.4. CLASIFICAREA ANALITICĂ A IONILOR

Datorită lipsei reactivilor specifici este imposibilă identificarea unui singur ion dintr-un amestec. Din acest motiv, pentru a se realiza punerea în evidență a fiecărei specii ionice dintr-un amestec este necesară separarea fiecărui ion în parte și abia după aceea utilizarea unui reactiv analitic adecvat, reacția nemaifiind afectată de interferența celorlalți ioni.

3.4.1. CLASIFICAREA CATIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE

Utilizând pe rând, pentru un amestec de cationi HCl, H₂S, (NH₄)₂S, (NH₄)₂CO₃ cationii au fost împărțiți în cinci grupe analitice.

Pentru fiecare grupă analitică sunt cunoscute una sau mai multe scheme de separare, care permit separarea ei până la cationi individuali.

După Fresenius și Treadwell cele cinci grupe analitice sunt menționate în tabelul 3.2:

Tabelul 3.2. Clasificarea în grupe analitice a celor mai întâlniți cationi (după Fresenius și Treadwell)

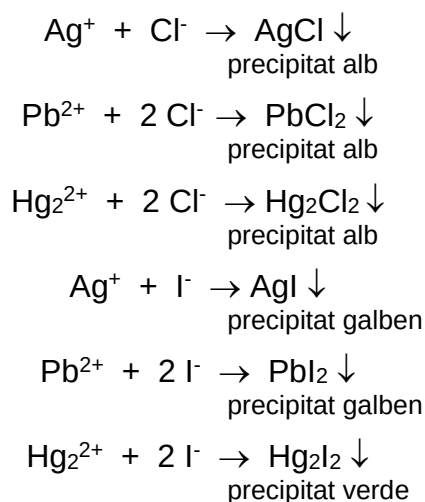
Nr. grupă	Reactivul de grupă	Cationii din grupă
1.	HCl 2 N	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , (Tl ⁺ , Cu ⁺)
2.	H ₂ S pH = 0 – 0,5 (HCl)	Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ (sulfobaze)
		As(III), As(IV), Sn ²⁺ , Sn(IV), Sb(III), Sb(V) (sulfoacizi)
3.	(NH ₄) ₂ S (NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺
4.	(NH ₄) ₂ CO ₃ (NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
5.		NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺

3.4.1.1. Grupa I analitică de cationi – Grupa acidului clorhidric

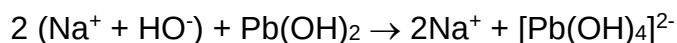
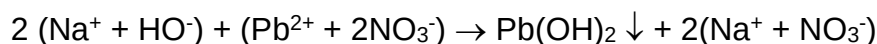
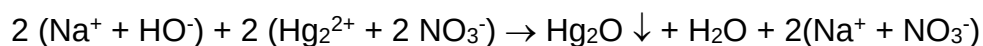
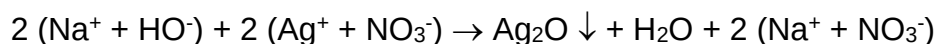
Cuprinde cationii care formează cu acidul clorhidric diluat, de concentrație 2 N, precipitate albe, greu solubile în acizi diluați. Această grupă cuprinde cationii Ag^+ , Cu^{2+} , Hg_2^{2+} cu structură electronică de 18 electroni și Tl^+ , Pb^{2+} cu structură electronică de (18 + 2) electroni.

Datorită structurii lor electronice acești cationi sunt incolori și diamagnetici, având toți electronii cuplați. Cationii sunt polarizanți puternici și ușor polarizabili. Ei atrag în câmpul lor electric anionii.

Cu anionii ușor deformabili (S^{2-} , I^- , Br^- , SCN^- , CN^-) dar și cu anionii mai greu deformabili (Cl^-) formează combinații greu solubile.

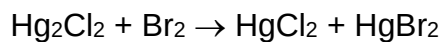
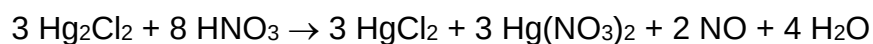
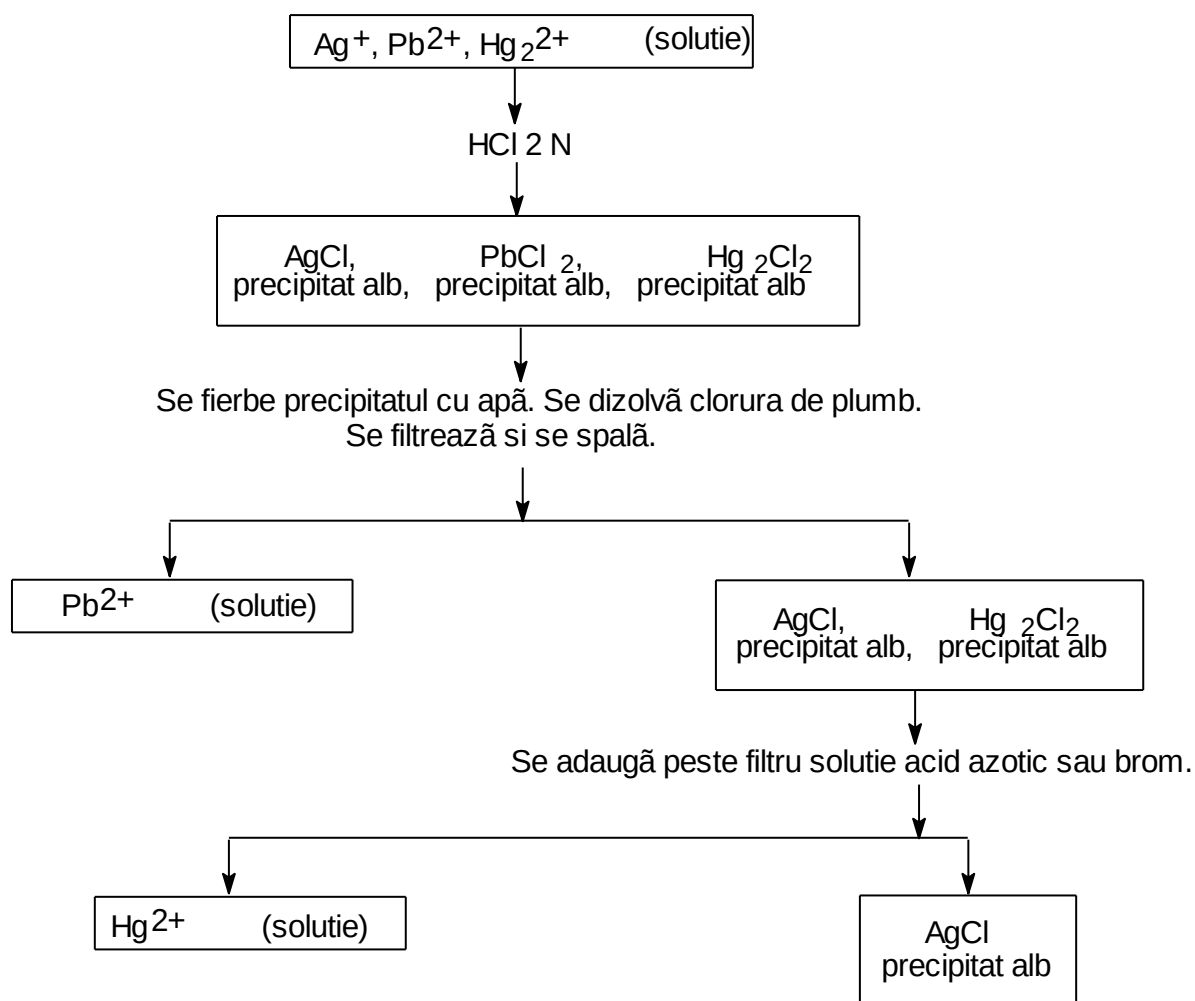


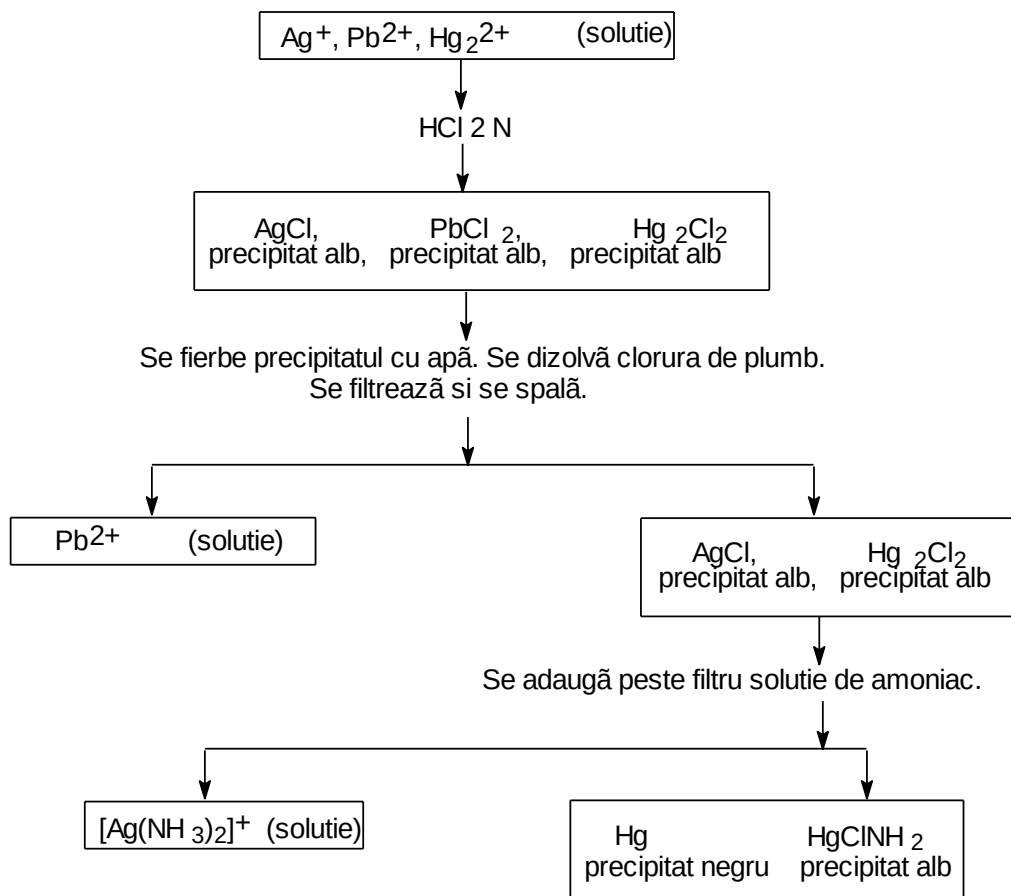
În reacție cu hidroxizii alcalini cationii grupei I analitice se comportă diferit. Inițial toți formează hidroxizii respectivi insolubili. Dar, în timp ce hidroxizii de argint și de mercur mercurios sunt instabili, trecând rapid în oxizii respectivi, hidroxidul de plumb are caracter amfoter solubilizându-se în exces de reactiv.



Cationii acestei grupe au reactivi comuni, dar se pot identifica pe baza colorației produșilor de reacție sau a solubilității diferite a clorurilor în apă sau amoniac. În general din această grupă se iau în considerare doar cationii cel mai des întâlniți: Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} .

Schema de separare a grupei I analitice de cationi (varianta 1)



Schema de separare a grupei I analitice de cationi (varianta 2)**3.4.1.2. Grupa a II-a analitică de cationi - Grupa hidrogenului sulfurat**

Cuprinde cationii care, după separarea cationilor grupei întâi analitice, precipită la pH acid (0 - 0,5) cu hidrogenul sulfurat.

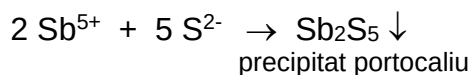
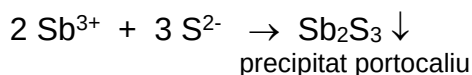
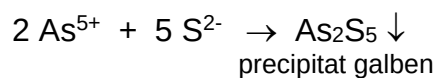
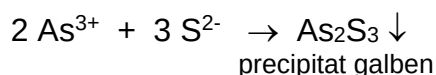
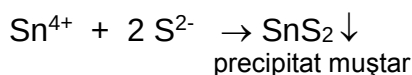
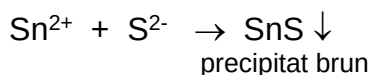
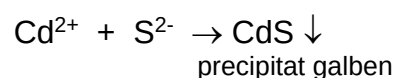
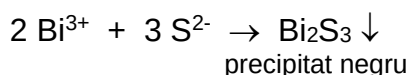
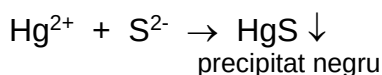
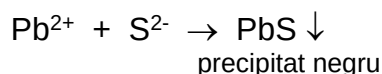
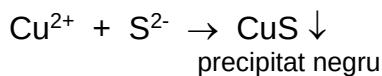
În această grupă sunt cuprinși cationii: Bi³⁺, Pb²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, As³⁺ cu structură electronică de (18 + 2) electroni, Hg²⁺, Cd²⁺, Sn(IV), Sb(V), As(V) cu structură completă de 18 electroni, Cu²⁺ cu structură de 18 electroni incompletă.

Alături de acești cationi în grupa hidrogenului sulfurat mai intră și cationi mai rar întâlniți (Ga³⁺, In³⁺, Ru³⁺, Pd²⁺, Os(IV), Ir(IV), Pt(IV) etc.) cationi asupra cărora nu ne vom opri. Datorită razei mai mici decât a cationilor grupei I analitice, acești cationi nu precipită cu anionul Cl⁻ dar precipită cu anionul S²⁻, ușor deformabil, sulfuri greu solubile în apă, ei fiind polarizanți puternici. Cu excepția Cu²⁺ care este singurul cation ce prezintă electroni impari, fiind colorat și paramagnetic, restul ionilor conțin doar orbitali ocupați complet cu câte 2 electroni, fiind deci incolori și diamagnetici.

În cazul precipitării grupei a doua analitice este necesar să menținem pH-ul între 0 – 0,5 când concentrația anionului sulfură S²⁻ este de aproximativ 10⁻²² ioni-gram/Litru,

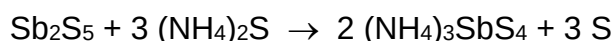
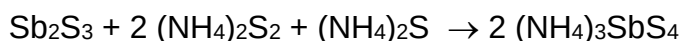
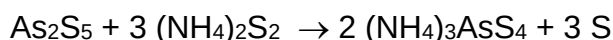
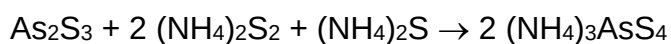
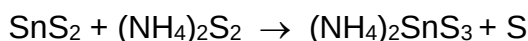
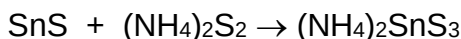
concentrația fiind suficientă pentru a permite solubilizarea cantitativă a cationilor grupei a doua analitice, dar mult prea mică pentru a precipita cationii grupei a treia analitice.

Toți cationii grupei a doua analitice formează cu anionul sulfură (S^{2-}) sulfuri greu solubile, colorate:

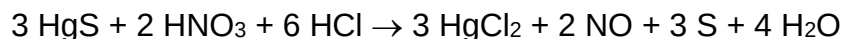
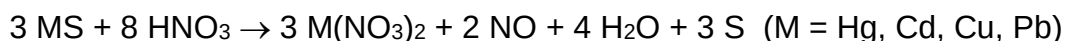


După solubilitatea în polisulfură de amoniu aceste sulfuri se împart în două subgrupe:

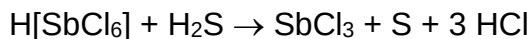
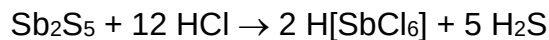
- **subgrupa sulfoacizilor** conține cationi care formează sulfuri cu caracter acid, solubile în polisulfură de amoniu (As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , Sn^{4+})



- **subgrupa sulfobazelor** conține cationi care formează sulfuri cu caracter bazic, insolubile în polisulfură de amoniu, dar solubile în acizi. Cel mai greu solubilă este sulfura de mercur care nu se dizolvă decât în HNO_3 concentrat sau apă regală, restul solubilizându-se cu ușurință în HNO_3 2 N.

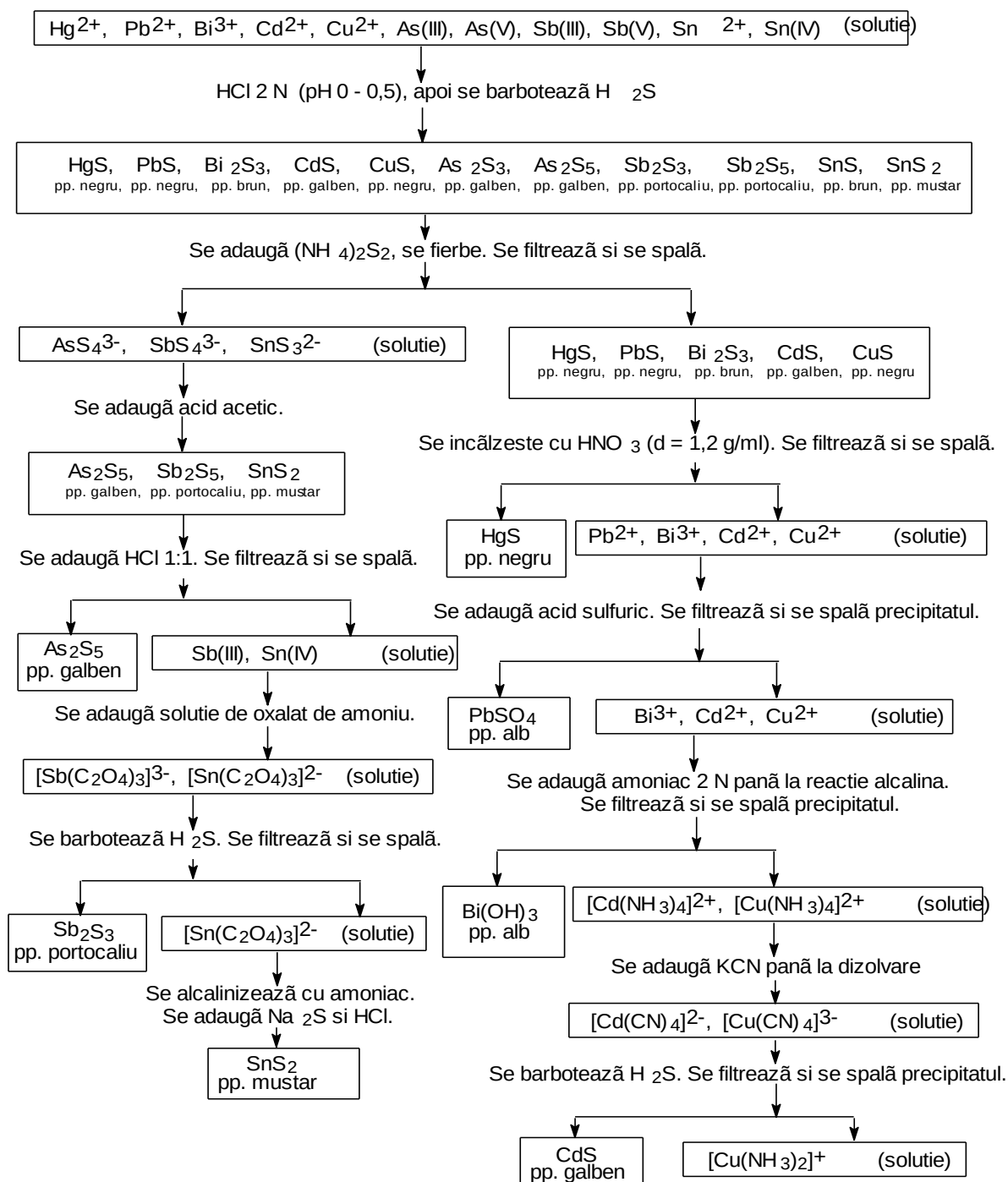


Trebuie amintită aici și reacția Sb_2S_5 cu HCl :



Reacția se regăsește în schema de separare a cationilor din grupa a II-a analitică de cationi redată ulterior.

Schema de separare a cationilor din grupa a II-a analitică de cationi

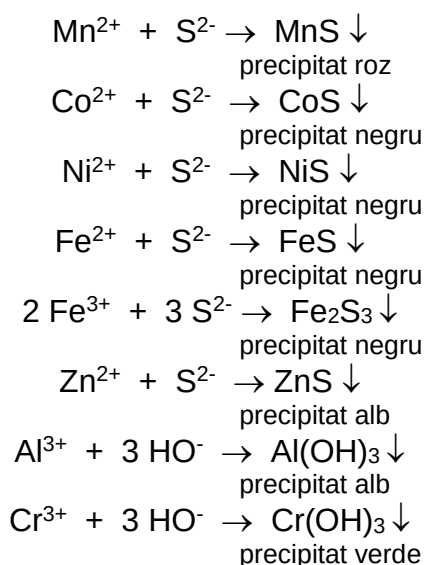


3.4.1.3. Grupa a III-a analitică de cationi - Grupa sulfurii de amoniu

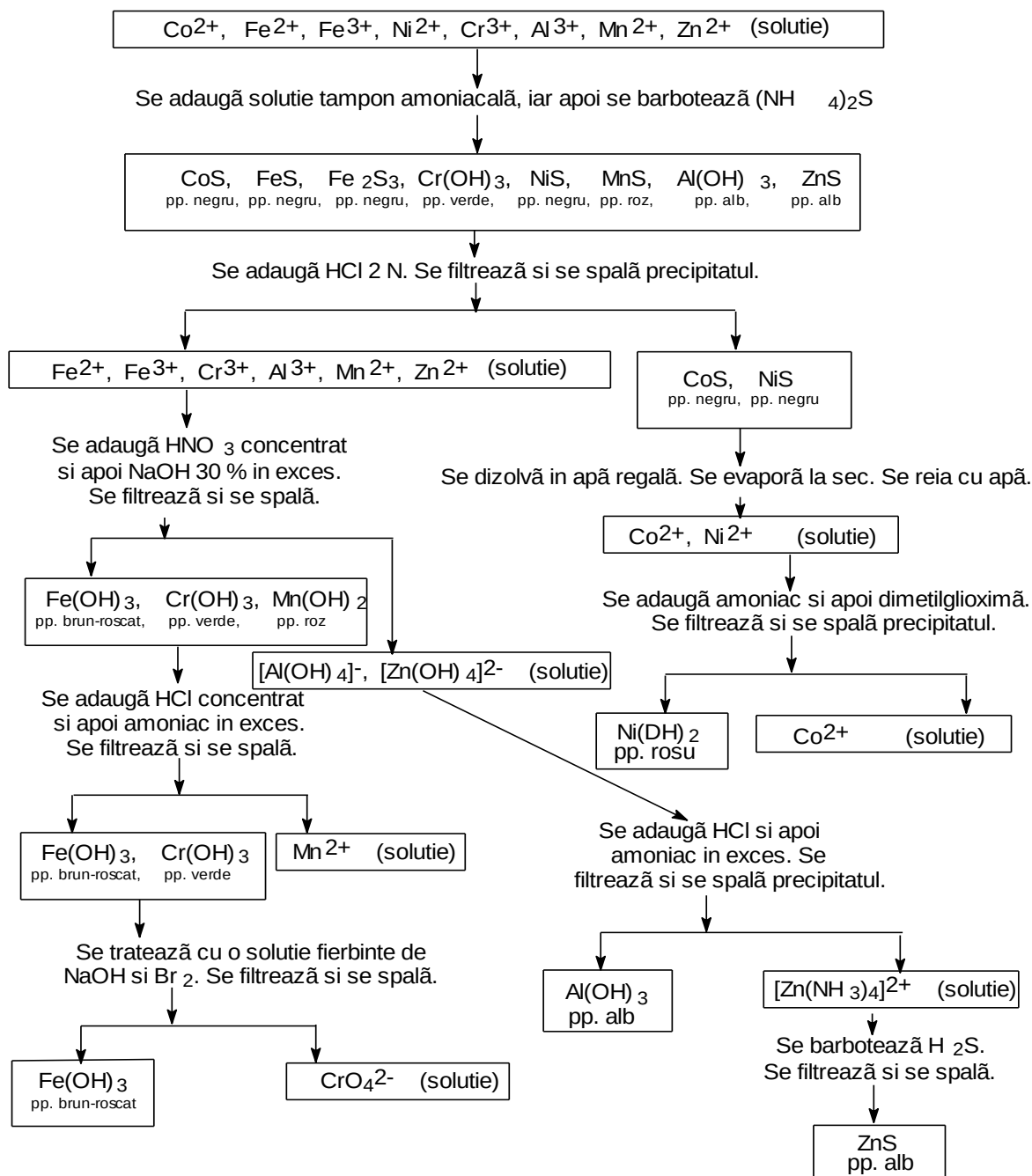
Dacă, după separarea cationilor primelor două grupe analitice de cationi, în soluția rămasă pH-ul se ajustează între 8 –10 cu amestec tampon amoniacal (NH_4Cl și NH_4OH), iar apoi se adaugă sulfură de amoniu, se obține un precipitat constituit din sulfurile și hidroxizii cationilor grupei a III-a analitice (Al^{3+} cu configurația electronică de 8 electroni, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} cu configurația electronică de 18 electroni incompletă și Zn^{2+} cu configurația electronică de 18 electroni).

Alături de acești cationi, grupa a III-a analitică mai conține și cationii elementelor din grupele IV B, V B, VI B ale sistemului periodic, asupra cărora nu ne vom opri, fiind rar întâlniți.

Cationii din această grupă nu pot precipita în mediu acid cu H_2S , dar pot precipita la pH alcalin, cu sulfura de amoniu. În aceste condiții precipitatul format conține sulfurile de mangan(II), fier(II), fier(III), cobalt(II), nichel(II), zinc(II) și hidroxizii de aluminiu(III) și crom(III).

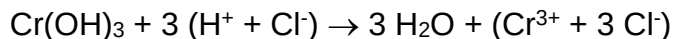
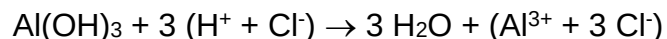
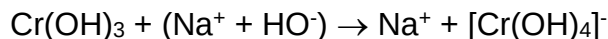
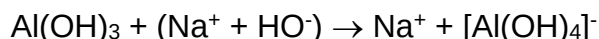
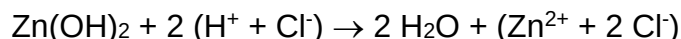
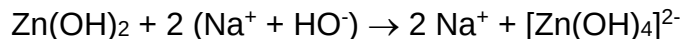


Exceptând cationii de aluminiu și zinc, toți ceilalți cationi ai grupei a III-a analitică prezintă mai multe stări de oxidare.

Schema de separare a cationilor grupei a III-a analitice

Cu hidroxizii alcalini cationii grupei a III-a analitică de cationi formează hidroxizi greu solubili de forma $M(OH)_2$, $M(OH)_3$.

Hidroxizii de zinc, crom și aluminiu prezintă caracter amfoter.



Toți cationii grupei a III-a analitice de cationi pot forma combinații complexe.

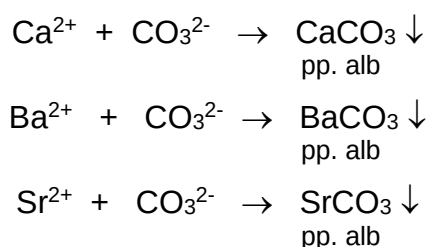
3.4.1.4. Grupa a IV-a analitică de cationi - Grupa carbonatului de amoniu

Dacă într-o soluție conținând toți cationii uzuali, după separarea cationilor primelor trei grupe analitice, se adaugă carbonat de amoniu, din soluție vor precipita cationii grupei a IV-a analitice (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} cu configurație de 8 electroni), sub formă de carbonați insolubili.

Deoarece radiul este un element rar întâlnit noi vom trata cu precădere primii trei cationi.

Observație:

Trebuie urmărit cu atenție pH-ul soluției, acesta trebuie să se situeze între 8 și 9, pentru a împiedica hidroliza carbonatului de amoniu, dar să nu depășească 9 deoarece în acest caz alături de grupa a IV-a analitică va precipita și hidroxidul de magneziu.



Având structură electronică de 8 electroni, ionii bivalenți ai elementelor din această grupă analitică sunt polarizanți slabi și greu polarizabili, ceea ce explică faptul că formează săruri incolore. Nu formează decât foarte greu precipitate, chiar și cu anionii ușor polarizabili. Cationii grupei a IV-a analitică formează totuși precipitate cu o serie de anioni voluminoși ca: SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} .

Caracteristic pentru cationii grupei a IV-a analitice este aceea că sărurile volatile ale acestor cationi colorează specific flacăra becului de gaz:

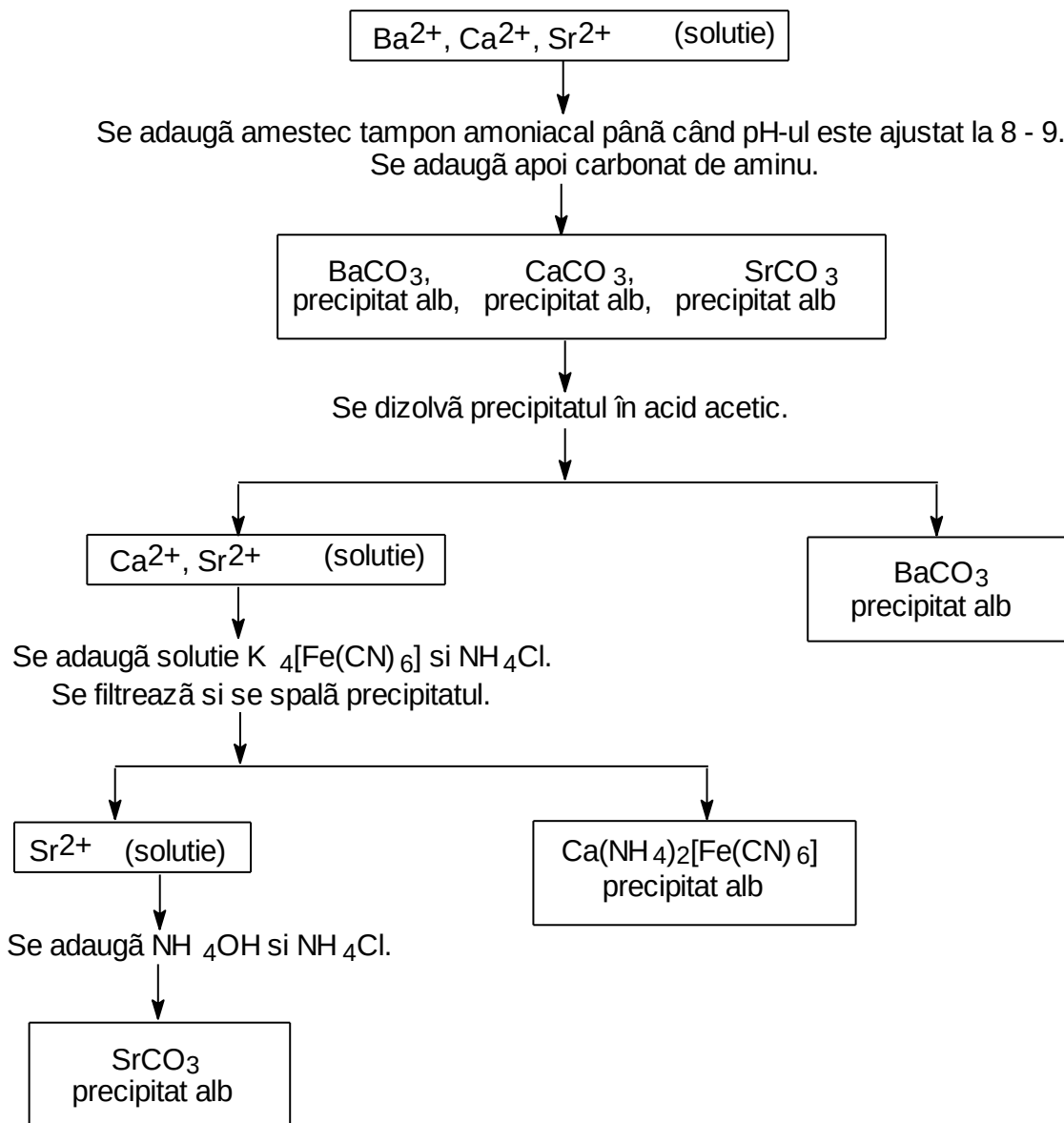
Ca^{2+} - roșu cărămiziu;

Sr^{2+} - roșu carmin;

Ba^{2+} - galben verzui.

Cationii grupei a IV-a analitice formează hidroxizi cu caracter bazic.

Prezentăm acum schema de separare a cationilor din grupa a IV-a analitică de cationi.

Schema de separare a cationilor din grupa a IV-a analitică**3.4.1.5. Grupa a V-a analitică de cationi**

Este grupa analitică ce nu conține un reactiv de grupă. Din această grupă fac parte cationii: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ cu structură electronică de 8 electroni, Li^+ cu structură electronică de 2 electroni, și cationul poliatomic NH_4^+ .

Structurile electronice periferice saturate de 2 și 8 electroni caracterizează cationii polarizanți slabi și slab polarizabili. Acești cationi nu vor forma combinații greu solubile nici chiar cu anionii ce conțin atomi ușor polarizabili de N sau S. Acești cationi nu formează nici combinații complexe, cu excepția Mg^{2+} și Li^+ , care au o ușoară tendință de a face combinații complexe și precipitate.

Cationii metalelor alcaline pot forma precipitate dar doar cu anionii foarte voluminoși: ClO_4^- , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ etc.

Trebuie amintit că o parte din cationii grupei a V-a analitică colorează specific flacăra incoloră a becului de gaz. Astfel:

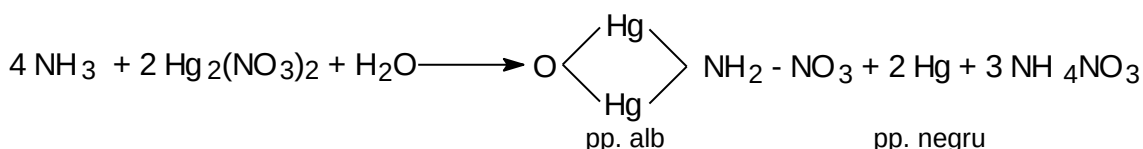
Na^+ - galben monocromatic;

Li^+ - roșu purpuriu;

K^+ - violet.

Ionul de Mg^{2+} se identifică sub formă de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, formă sub care se și determină cantitativ.

Ionul NH_4^+ se identifică de obicei din reacția preliminară, cu soluții concentrate de hidroxizi alcalini și încălzire, când se degajă amoniac. Amoniacul se identifică ușor după miros sau cu ajutorul unei hârtii de filtru îmbibată în azotat mercurios, când se formează o pată cenușie de mercur metalic.



3.4.2. CLASIFICAREA ANIONILOR ÎN GRUPE ANALITICE

Datorită lipsei reactivilor de grupă, clasificarea anionilor în grupe analitice se face ținând seama de solubilitatea sărurilor lor de argint și de bariu, în apă și în acid azotic diluat.

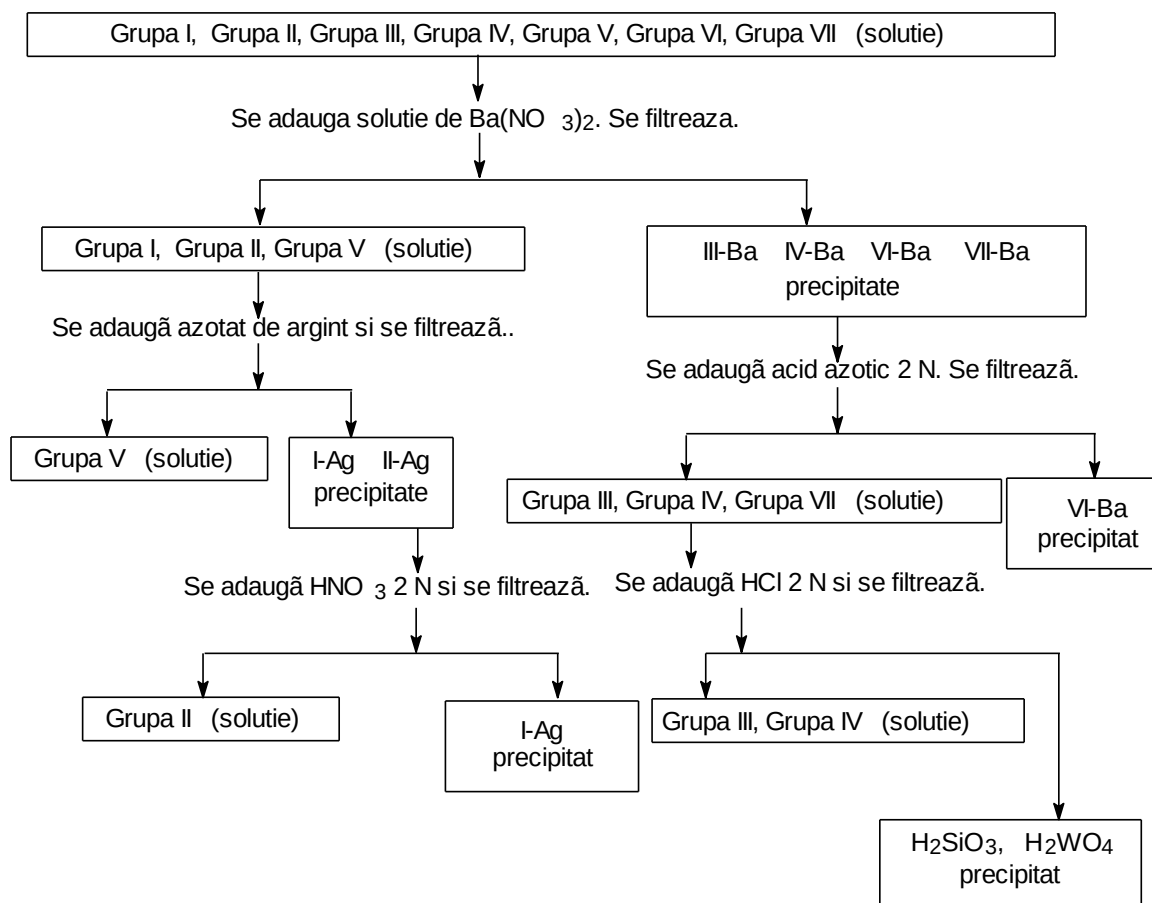
Există mai multe încercări de clasificare a anionilor în grupe analitice. Cea mai utilizată este cea efectuată de Bünsen. Acesta clasifică principalii anioni în șapte grupe analitice de anioni.

Trebuie menționat faptul că această separare este imposibil de realizat dacă în soluție se găsesc alături de anioni metale grele care pot reacționa cu anionii din soluție. Separarea anionilor se realizează după transformarea lor în săruri alcaline, solubile și după îndepărtarea cationilor din soluție.

Pentru aceasta se tratează sarea de analizat cu carbonat de sodiu, când precipită cationii bivalenți și trivalenți, dar și cei monovalenți proveniți de la metalele grele. Precipitatul format se filtrează, iar soluția limpede numită extract carbonic se împarte în două porțiuni inegale. În porțiunea mai mare se adaugă acid acetic, iar în porțiunea mai mică acid azotic. Din aceste soluții se separă anionii în grupe analitice de anioni.

Clasificarea anionilor în grupe analitice după Bunsen

Grupa	Acizii de la care provin anionii	Caracteristicile sărurilor de argint și de bariu
I.	HCl, HBr, HI, HSCN, $H_4[Fe(CN)_6]$, $H_3[Fe(CN)_6]$	Sărurile de argint sunt greu solubile în apă și acid azotic 2 N. Sărurile de bariu sunt solubile în apă.
II.	H_2S , HNO_2 , H_3PO_2 , HCOOH, CH_3COOH	Săruri de argint greu solubile în apă, dar solubile în acid azotic 2 N. Săruri de bariu solubile în apă.
III.	H_2CO_3 , H_2SO_3 , $H_2C_2O_4$, H_3BO_3 , H_3PO_3 , acid tartric, acid citric	Săruri de Ag^+ și Ba^{2+} greu solubile în apă, dar solubile în HNO_3 2 N.
IV.	$H_2S_2O_3$, H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_3AsO_3 , H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$	Săruri de argint și de bariu greu solubile în apă dar solubile în acid azotic 2 N. Sărurile de argint sunt colorate.
V.	HNO_3 , $HMnO_4$, $H_2S_2O_8$, $HClO_3$, $HClO_4$	Anionii au caracter oxidant. Sărurile de argint și de bariu sunt solubile în apă.
VI.	H_2SO_4 , HF, $H_2[SiF_6]$	Săruri de bariu greu solubile în apă și acizi diluați. Săruri de argint greu solubile în apă.
VII.	H_2SiO_3 , H_2WO_4	Săruri alcaline solubile în apă. Prin acidularea soluțiilor lor cu acid clorhidric diluat se separă acizii liberi greu solubili.

Schema de separare a anionilor în grupe analitice

4. ECHILIBRUL CHIMIC

4.1. REACȚII PARȚIALE ȘI REACȚII TOTALE

Reacțiile chimice utilizate în chimia analitică sunt de două feluri:

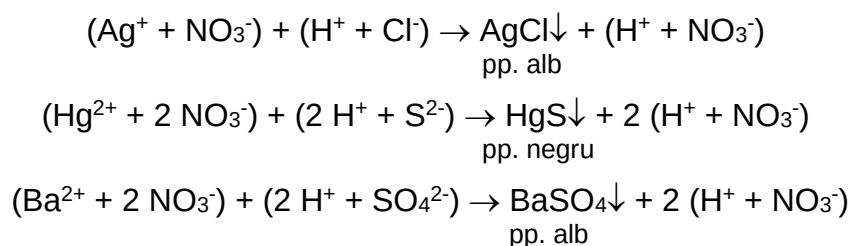
- reacții parțiale (reacții reversibile sau de echilibru);
- reacții totale (reacții ireversibile).

Din punct de vedere teoretic nici o reacție nu este totală. Practic, se consideră totală o reacție în care la sfârșitul reacției concentrațiile reactanților sunt atât de mici încât nu mai pot fi luate în considerare.

Putem defini **reacțiile totale** ca fiind reacțiile în care reactanții se transformă total în produși de reacție, cu un randament practic de 100 %. Din categoria reacțiilor totale amintim:

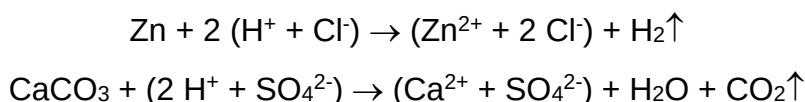
- reacțiile cu formare de precipitate:

Exemplu:



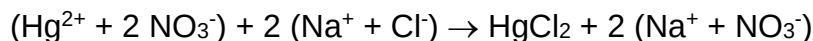
- reacții din care se degajă produși volatili:

Exemplu:



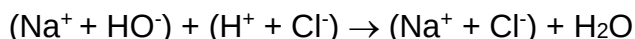
- reacții cu formare de combinații solubile dar foarte puțin disociate:

Exemplu:



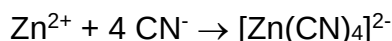
- reacții de neutralizare. Această categorie de reacții se încadrează de fapt în categoria reacțiilor cu formare de combinații puțin disociate, apa fiind considerată practic nedisociată:

Exemplu:



- reacții cu formare de complecși stabili:

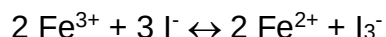
Exemplu:



Mai precizăm încă o dată că aceste reacții sunt considerate ca fiind practic totale, concentrațiile reactanților la finalul reacției fiind sub limita de detecție a balanțelor analitice. Teoretic nici o reacție nu este totală.

Putem defini **reacțiile parțiale** ca fiind reacțiile în care reactanții se transformă numai parțial în produși de reacție, cu un randament mai mic decât 100 %. La atingerea punctului de echilibru în soluție se vor găsi în echilibru atât reactanții cât și produșii de reacție în concentrații măsurabile.

Astfel, dacă se urmărește reacția dintre fierul trivalent și anionul iodură:



putem determina spectrometric concentrația anionului I_3^- . Se constată că dacă se pornește de la o soluție conținând 0,200 ioni gram/L de Fe^{3+} și 0,300 ioni gram/L de I^- concentrația anionilor I_3^- crește rapid până la o valoare maximă, de 0,0866 ioni gram/L. La aceeași concentrație a I_3^- se ajunge și dacă se pornește de la o soluție conținând 0,200 ioni gram/L de Fe^{2+} și 0,100 ioni gram/L de I_3^- , concentrația acestora din urmă scade rapid ajungând la 0,0866 ioni gram/L. Aceste constatări ne dovedesc faptul că cele două reacții (directă și inversă) nu încetează, ci decurg în ambele sensuri cu viteze egale (figura 4.1.).

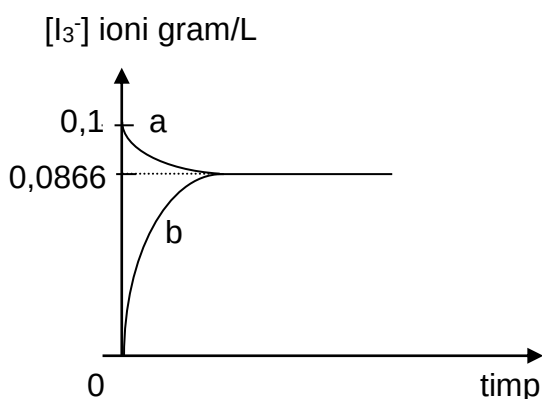


Figura 4.1. Variația în timp a concentrației ionilor de I_3^- în cursul reacției

- a) atingerea echilibrului pe calea reacției inverse;
- b) atingerea echilibrului pe calea reacției directe.

Abordarea echilibrului chimic se poate face din punct de vedere energetic, termodinamic (este o abordare mai profundă dar mai dificilă, fiind mai rar utilizată) și din punct de vedere cinetic (mai frecvent utilizată, fiind mai simplă).

4.2. ABORDAREA TERMODINAMICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC

Această abordare se bazează pe considerații energetice. Orice sistem fizic sau chimic tinde să treacă prin transformări spontane dintr-o stare de neechilibru, existentă la un moment dat, într-o stare finală de echilibru, de stabilitate maximă.

Sistemele au stabilitate maximă atunci când energia lor devine minimă. Compararea unui sistem chimic cu unul mecanic se face luând drept model comportarea unei bile situate pe o pantă. Atunci când este pe pantă, bila posedă o energie potențială care tinde să devină minimă, aceasta realizându-se atunci când poziția bilei va fi stabilă. Stabilitatea maximă se întâlnește când bila se află situată pe fundul văii, acolo unde energia potențială este minimă (figura 4.2.).

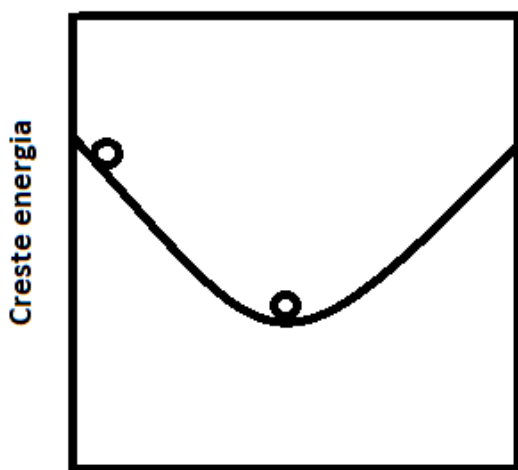


Figura 4.2. Analogul mecanic al unui sistem chimic

În același mod, un sistem chimic este foarte asemănător cu cel mecanic prezentat anterior.

Orice amestec de substanțe chimice posedă energie internă datorată: *energiei de translație* dată de mișcarea moleculelor, *energiei de rotație* datorată rotirii atomilor în jurul legăturii simple, *energiei de vibrație* dată de variația distanței dintre atomii participanți la o legătură, *energiei legăturilor* etc. Toate aceste energii alcătuiesc energia internă a sistemului (E).

Dacă substanțele pot reacționa dând naștere unui amestec de produși de reacție, amestec care să posede o energie mai mică decât energia reactanților, atunci această reacție va avea loc.

Substanțele vor reacționa până când se va ajunge la o stare caracterizată prin energie minimă, care va fi starea de echilibru.

Mărimi ce caracterizează starea energetică a unui sistem chimic:

Entalpia (H) - reprezintă suma dintre energia internă a sistemului și energia necesară sistemului pentru ocuparea volumului propriu.

$$H = E + pV$$

Variația de entalpie într-un sistem este însoțită de o variație a energiei interne și de o variație de volum.

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

Entropia (S) - este o mărime caracteristică fiecărui sistem izolat aflat într-o anumită stare și reprezintă o măsură a gradului de dezordine internă a unui sistem.

Cu cât entropia unei stări este mai mare, cu atât probabilitatea ca sistemul studiat să existe în acea stare este mai mare.

În cazul în care un sistem absoarbe într-un proces reversibil o anumită căldură (Q), la o temperatură dată (T), variația de entropie este dată de raportul:

$$\Delta S = - \frac{\Delta Q}{T}$$

Pentru procesele ireversibile:

$$\Delta S > - \frac{\Delta Q}{T}$$

Energia liberă (G) - (funcția lui Gibbs) a unui sistem sau **entalpia liberă** reprezintă suma dintre entalpie și căldura schimbată de sistem, căldură ce produce modificări ale entropiei.

$$G = H + Q$$

$$G = H - TS$$

Sau pentru un proces:

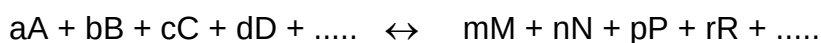
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Cu ajutorul acestei ecuații se poate calcula energia liberă a oricărei reacții chimice pentru care se pot determina experimental ΔH și ΔS .

Energia liberă determină mersul reacțiilor chimice. Astfel la temperatură și presiune constantă reacțiile decurg spontan spre starea de echilibru, dacă energia liberă descrește, deci variația energiei libere este negativă ($\Delta G < 0$).

Pentru starea de echilibru $\Delta G = 0$.

Pentru $\Delta G > 0$ reacțiile nu pot avea loc în condiții obișnuite. Pentru cazul general:



este valabilă următoarea expresie:

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[M]^m [N]^n [P]^p [R]^r \dots}{[A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots}$$

unde ΔG° este energia liberă de reacție standard. Raportul concentrațiilor este similar cu cel care apare în legea echilibrului chimice.

La echilibru, ΔG° este constant pentru o temperatură dată și poate fi scris ca:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K + R \cdot T \cdot \ln \frac{[M]^m [N]^n [P]^p [R]^r \dots}{[A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots}$$

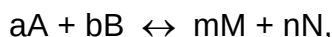
Ultima ecuație reprezintă *izoterma lui van't Hoff*.

$$\text{La echilibru } \Delta G = 0 \Rightarrow K = \frac{[M]^m [N]^n [P]^p [R]^r \dots}{[A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots}$$

Din punct de vedere energetic se consideră că în cadrul echilibrului chimic au loc transformări spontane până la atingerea stării de echilibru. La echilibru nu mai au loc transformări perceptibile.

Starea de echilibru se definește ca fiind o stare de maximă stabilitate.

Pentru o reacție de forma:



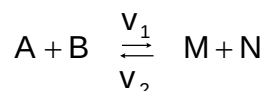
se consideră că reacția a ajuns la echilibru atunci când suma potențialelor chimice ale reactanților este egală cu suma potențialelor chimice ale produșilor de reacție.

$$a \mu_A + b \mu_B = m \mu_M + n \mu_N$$

unde μ_A , μ_B , μ_M , μ_N = potențialul chimic sau energia molară parțială a fiecărui component.

4.3. ABORDAREA CINETICĂ A ECHILIBRULUI CHIMIC

Echilibrul chimic se poate defini ca fiind starea unei reacții chimice în care fiecare dintre substanțele participante se combină și se reformează cu aceeași viteză. Pentru o reacție de forma:



la echilibru cele două viteze v_1 și v_2 sunt egale. Dacă se pornește de la cei doi reactanți A și B, până la atingerea echilibrului viteza de reacție predominantă este v_1 , care este direct proporțională cu numărul ciocnirilor eficace dintre moleculele reactanților pe secundă, număr dependent în mod direct de concentrația reactanților.

Pentru ecuația de mai sus viteza unei transformări chimice într-un singur sens este proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor care reacționează:

$$v_1 = k_1[A][B]$$

$$v_2 = k_2[M][N]$$

unde: $[A]$, $[B]$, $[M]$, $[N]$ sunt concentrațiile molare ale speciilor A, B, M, N iar k_1 și k_2 sunt constantele de proporționalitate numite și constante de viteză, sau viteze specifice, și reprezintă vitezele de reacție atunci când concentrațiile molare ale speciilor respective sunt egale cu unitatea.

În cazul nostru:

$$\text{dacă } [A] = 1 \text{ mol/L, } [B] = 1 \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \quad [A][B] = 1 \quad \Rightarrow \quad v_1 = k_1;$$

$$[M] = 1 \text{ mol/L, } [N] = 1 \text{ mol/L} \quad \Rightarrow \quad [M][N] = 1 \quad \Rightarrow \quad v_2 = k_2.$$

Constantele de viteză k_1 și k_2 au valori constante și caracteristice pentru anumite condiții de reacție, pentru fiecare proces chimic, însă vitezele depind în orice moment de concentrațiile reactanților.

Viteza globală a reacției este:

$$v = v_1 - v_2.$$

Atunci când v_2 este foarte mică aceasta poate fi neglijată, expresia vitezei devenind:

$$v = v_1.$$

Această relație corespunde reacțiilor ireversibile sau totale, ce decurg într-un singur sens, de la stânga la dreapta.

Pentru reacțiile reversibile, la echilibru viteza rezultantă este nulă, adică:

$$v = v_1 - v_2 = 0 \quad \Rightarrow \quad v_1 = v_2.$$

La echilibru atât reacția directă cât și reacția inversă au loc dar cu viteze egale:

$$v_1 = v_2$$

sau:

$$k_1[A][B] = k_2[M][N]$$

unde $[A]$, $[B]$, $[M]$, $[N]$ reprezintă concentrațiile molare la echilibru ale speciilor respective.

Din expresia de mai sus se obține:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[M][N]}{[A][B]}$$

Dar k_1 și k_2 sunt constante, deci raportul lor reprezintă tot o constantă:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[M][N]}{[A][B]}$$

K este denumită constantă de echilibru.

Constanta de echilibru este o mărime care ne arată de câte ori are loc mai repede reacția directă decât cea inversă pentru o temperatură și o presiune dată.

Pentru reacția de forma:



$$K = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

Pentru o reacție generală de forma:



$$K = \frac{[M]^m [N]^n [P]^p [R]^r \dots}{[A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots}$$

Ultima ecuație este expresia generală a legii fundamentale a echilibrelor chimice, numită legea acțiunii maselor sau legea lui Guldberg și Waage (1864).

La starea de echilibru există un raport constant între produsul concentrațiilor molare ale substanțelor care rezultă din reacție și produsul concentrațiilor molare ale substanțelor care intră în reacție – fiecare dintre concentrații fiind ridicată la o putere egală cu coeficientul stoechiometric corespunzător din reacție.

La echilibru cele două reacții (directă și inversă) au loc cu viteze egale dar în sens contrar, motiv pentru care expresia constantei de echilibru se poate scrie și invers:

$$K' = \frac{1}{K} = \frac{[A]^a [B]^b [C]^c [D]^d \dots}{[M]^m [N]^n [P]^p [R]^r \dots}$$

Prin convenție se preferă caracterizarea reacțiilor chimice prin expresia de calcul a lui K. Pentru anumite reacții chimice în calcularea constantei de echilibru se utilizează ordinele parțiale de reacție $n_A, n_B, n_C, n_D \dots$ respectiv $n_M, n_N, n_P, n_R \dots$. Pentru majoritatea reacțiilor simple ordinele parțiale sunt egale cu coeficienții ($n_A = a, n_B = b, n_C = c, n_D = d, n_M = m, n_N = n, n_P = p, n_R = r$), pentru altele ordinele parțiale sunt mai mici decât coeficienții.

Atunci, mai corect, expresia de calcul a constantei de echilibru este:

$$K = \frac{[M]^{n_M} [N]^{n_N} [P]^{n_P} [R]^{n_R} \dots}{[A]^{n_A} [B]^{n_B} [C]^{n_C} [D]^{n_D} \dots}$$

4.4. DEPLASAREA ECHILIBRELOR CHIMICE

Principala caracteristică a echilibrului chimic este aceea că el este dinamic. Orice schimbare a condițiilor exterioare poate produce o deplasare a echilibrului chimic. Deplasarea echilibrului chimic are loc atunci când factorul perturbator acționează preponderent asupra uneia dintre cele două viteze de reacție (directă sau inversă).

Principalii factori care influențează echilibrul chimic sunt: concentrația, temperatura, presiunea, catalizatorii, mediul de reacție sau solventul.

Influența acestor factori asupra echilibrului chimic a fost studiată de Le Châtelier, care în 1884 enunță principiul care-i poartă numele: "un sistem în echilibru va suferi sub acțiunea unei forțe exterioare acea deplasare care tinde să micșoreze efectul acțiunii exterioare". În continuare vom urmări modul în care factorii enunțați anterior influențează echilibrul chimic.

4.4.1. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Să considerăm o ecuație generală de forma:



pentru care constanta de echilibru este

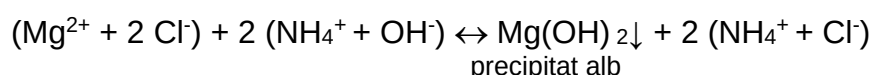
$$K = \frac{[M][N]}{[A][B]}.$$

Deoarece K este constant, se observă că atunci când mărim una dintre concentrațiile reactanților (A sau B), pentru ca valoarea raportului să nu se modifice, va trebui să crească și valoarea produsului de la numărător, deci va crește și concentrația produșilor de reacție.

Dacă scădem concentrația unuia dintre produșii de reacție, prin îndepărtarea parțială a acestuia din mediul de reacție (M sau N), reacția va decurge în sensul formării produșilor de reacție și consumării reactanților, pentru a menține constantă valoarea raportului.

Exemplu:

În cazul precipitării cationului Mg^{2+} cu amoniac are loc reacția:

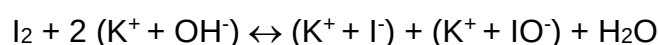


Precipitarea nu este totală, reacția fiind de echilibru. Dacă în mediul de reacție se adaugă NH_4Cl (prin formarea unei soluții tampon amoniacal), echilibrul se deplasează complet spre stânga, precipitatul dizolvându-se în totalitate.

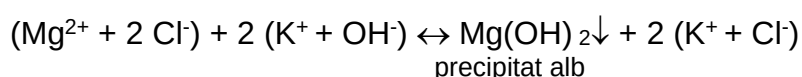
Așa se explică plasarea magneziului în grupa a V-a analitică de cationi.

Exemplu:

Din reacția:



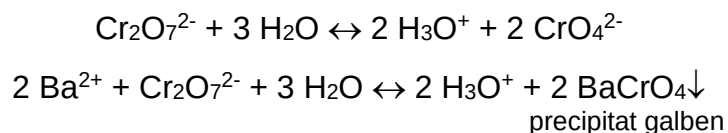
rezultă soluție incoloră. Dacă în aceasta se adaugă o sare solubilă de magneziu are loc reacția:



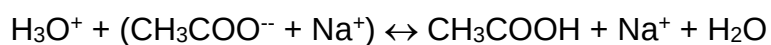
Prin consumarea hidroxidului de potasiu echilibrul se deplasează de la dreapta la stânga în sensul formării iodului, care este adsorbit pe suprafața precipitatului de hidroxid de magneziu, pe care-l colorează în brun-roșcat.

Exemplu:

Dacă peste soluția limpede a unei săruri de bariu se adaugă soluție de bicromat de potasiu se observă formarea unui precipitat galben de cromat de bariu, conform reacției:



Reacția de precipitare nu este completă, cromatul de bariu fiind solubil în acizi minerali. Pentru o precipitare completă se adaugă în soluție acetat de sodiu:

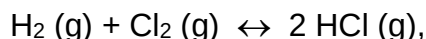


Prin scăderea concentrației ionului hidroniu precipitarea devine cantitativă.

4.4.2. INFLUENȚA PRESIUNII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

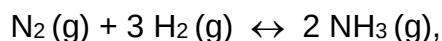
Presiunea poate influența sensibil echilibrele chimice, dacă cel puțin unul dintre reactanți sau dintre produșii de reacție se găsesc în stare gazoasă, iar reacția are loc cu variație de volum.

Exemplu: În reacția:



numărul de molecule de substanțe în stare gazoasă nu se schimbă, volumul se menține constant, în consecință, creșterea sau scăderea presiunii nu produce deplasarea echilibrului chimic.

Dacă vom considera echilibrul reacției de sinteză a amoniacului:



observăm că în urma reacției numărul moleculelor de substanță aflate în stare gazoasă se înjumătățește, deci și volumul scade la jumătate.

Schimbarea presiunii intervine sensibil în deplasarea echilibrului chimic astfel:

- creșterea presiunii va favoriza reacția directă (de sinteză a amoniacului), reacție ce se produce cu scădere de volum;
- scăderea presiunii va favoriza reacția inversă (de descompunere a amoniacului), reacție ce se produce cu creștere de volum.

4.4.3. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

De obicei creșterea temperaturii accelerează toate reacțiile chimice, dar nu toate în aceeași măsură. În reacțiile reversibile, în majoritatea cazurilor, accelerările reacției directe și inverse nu sunt egale, una dintre ele pornind cu o viteză mai mare. La echilibru cele două viteze (cea a reacției directe și cea a reacției inverse) devin egale dar au altă valoare în funcție de temperatură.

Putem spune că pentru fiecare temperatură există un echilibru specific.

Direcția în care se deplasează echilibrul prin schimbarea temperaturii se determină cu ajutorul legii lui Van't Hoff (1885):

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{\Delta H}{2,303 \cdot R \cdot T^2}$$

unde ΔH reprezintă căldura de reacție, iar T temperatura absolută.

În forma integrată relația este:

$$\log K = \frac{-\Delta H}{2,303 \cdot R \cdot T} + C$$

unde C = constanta de integrare.

Pentru două temperaturi diferite T_1 și T_2 se poate scrie:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{2,303 \cdot R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Astfel, variația cu temperatura a constantei de echilibru (precum și a poziției de echilibru) depinde de semnul și mărimea căldurii de reacție.

În cazul reacțiilor endoterme (sistemul absoarbe energie) ΔH este pozitiv ($\Delta H > 0$), deci și $d \lg K / d T > 0$, cu creșterea temperaturii K crește, echilibrul deplasându-se spre dreapta, în direcția formării produșilor de reacție.

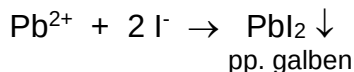
În cazul reacțiilor exoterme (sistemul pierde energie) avem $\Delta H < 0$ deci și $d \lg K / dT < 0$, cu creșterea temperaturii, K descrește, ceea ce înseamnă că echilibrul se deplasează spre stânga.

4.4.4. INFLUENȚA CATALIZATORILOR ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Catalizatorii nu influențează echilibrul chimic. Ei micșorează timpul de atingere al echilibrului chimic, prin creșterea vitezei reacției ce decurge mai lent. La finalul reacției catalizatorii se regăsesc nemodificați.

4.4.5. INFLUENȚA MEDIULUI DE REACȚIE ASUPRA ECHILIBRULUI CHIMIC

Mediul de reacție are o mare influență asupra echilibrului chimic. Astfel: reacția dintre iodura de potasiu și azotatul de plumb are loc rapid în soluție și doar parțial și în timp în fază solidă.



Constanta dielectrică a solventului are de asemenea rol hotărâtor în deplasarea echilibrelor chimice.

4.5. CLASIFICAREA ECHILIBRELOR CHIMICE

Principalele clasificări ale echilibrelor chimice se fac în funcție de doi factori:

- 1) după mediul de reacție;
- 2) după particula caracteristică ce se transferă într-o reacție.

1. După mediul de reacție deosebim:
- echilibre omogene;
 - echilibre heterogene.

Echilibrele omogene sunt acele echilibre care se petrec într-o singură fază.

Echilibrele heterogene sunt acele echilibre care se petrec în mai multe faze (cel puțin două faze).

Prin termenul de **fază** se înțelege o parte omogenă dintr-un sistem care se mărginește, față de celelalte părți ale sistemului, prin suprafețe sau granițe de separare, în dreptul cărora are loc o variație bruscă a proprietăților fizice.

Legea fazelor formulată de Gibbs (1874) stabilește legătura dintre numărul fazelor (F), al componentelor (C) și al gradelor de libertate (L) al unui sistem în echilibru. Ea se exprimă prin relația:

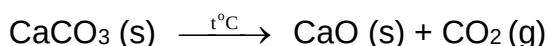
$$F + L = C + 2$$

Prin grade de libertate se înțeleg factorii fizici variabili ai sistemului ca: temperatura, presiunea și concentrația, care de fapt îi determină starea de echilibru.

Din punct de vedere al studierii echilibrelor chimice, echilibrele omogene sunt mai greu de urmărit, în timp ce echilibrele heterogene sunt mai ușor de studiat pentru că ele se simplifică.

Exemplu:

În cazul descompunerii termice a carbonatului de calciu:



Se poate scrie constanta de echilibru:

$$K_c = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

Concentrațiile componentelor solide pentru o temperatură dată sunt considerate constante, putând scrie:

$[\text{CaCO}_3] = \text{constantă};$

$[\text{CaO}] = \text{constantă}.$

Ele se pot introduce în constanta de echilibru care devine:

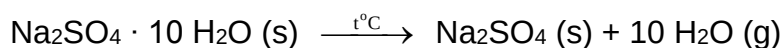
$$K_c = [\text{CO}_2].$$

Aceasta înseamnă că echilibrul poate fi definit de presiunea gazului sau de concentrația CO_2 .

$$K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Exemplu:

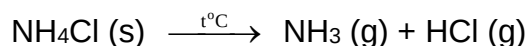
La descompunerea termică a unui cristalohidrat de forma:



$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}^{10}$$

Exemplu:

La descompunerea termică a clorurii de amoniu, după reacția:



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3][\text{HCl}]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]}$$

$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \text{constantă}$, motiv pentru care se poate scrie:

$$K_c = [\text{NH}_3][\text{HCl}]$$

sau:

$$K_p = P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}.$$

Echilibrele în sisteme omogene sunt reacții care au loc între compuși dizolvați în solvent unic, care reprezintă și unica fază a sistemului.

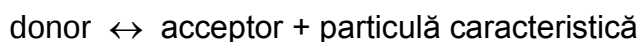
Toate procesele din chimia analitică trebuie abordate prin prisma echilibrului chimic. Vom întâlni:

- echilibre de ionizare, caracterizate prin constanta de ionizare;
- echilibre de hidroliză, caracterizate prin constanta de hidroliză;
- echilibre de precipitare, caracterizate prin constanta produsului de solubilitate;
- echilibre de complexare, caracterizate prin constanta de disociere;
- echilibre redox caracterizate prin constante redox etc.

2. După particula caracteristică schimbată în timpul reacției de echilibru, echilibrele pot fi clasificate în:

- echilibre cu transfer de proton (echilibre de neutralizare, echilibre de hidroliză);
- echilibre cu transfer de electroni (echilibre redox);
- echilibre cu transfer de ioni sau molecule (echilibre de precipitare și echilibre de complexare).

Aceste echilibre se bazează pe transferul de particule caracteristice între un donator și acceptor.



4.6. TEORIA ELECTROLIȚILOR

În funcție de modul în care substanțele conduc curentul electric acestea pot fi clasificate în:

- bune conducătoare de electricitate (conductori);
- cu conductibilitate medie (semiconductori);
- rele conducătoare de electricitate (izolatori).

Ca substanțe bune conducătoare de electricitate amintim:

- metalele denumite și conductori de gradul I, care conduc curentul electric prin intermediul electronilor;

- electroliții sau conductorii de gradul II (săruri, acizi sau baze în soluție sau topitură) și care conduc curentul electric prin intermediul ionilor. Pentru a conduce curentul electric ionii trebuie să fie liberi, deci să beneficieze de o mare mobilitate (trecerea electroliților în soluție sau topitură).

Pentru a putea explica proprietățile soluțiilor de electroliți (conductivitatea electrică, presiunea osmotică, punctele anormale de fierbere și de topire) la sfârșitul secolului al XIX-lea Svante Arrhenius a emis teoria disociației electrolitice.

Conform acestei teorii prin dizolvarea electroliților în apă, aceștia eliberează ioni cu sarcină pozitivă denumiți cationi și ioni cu sarcină negativă denumiți anioni.

Disocierea electroliților în ioni nu se face în orice proporție ci doar într-un anumit raport numit și grad de disociere (α).

$$\alpha = \frac{\text{numar de molecule disociate}}{\text{numar total de molecule dizolvate}}$$

Dacă considerăm un electrolit de forma AB, de concentrație molară inițială "C" atunci:



$$[A^{m-}] = [B^{n+}] = [AB]_{\text{disociat}} = \alpha C$$

$$[AB]_{\text{nedisociat}} = C - \alpha C = (1 - \alpha)C$$

$$K_d = \frac{[A^{m-}][B^{n+}]}{[AB]_{\text{nedisociat}}} = K_c$$

$$K_d = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1 - \alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = K_c$$

Această ultimă relație reprezintă expresia de calcul a constantei de echilibru exprimată prin gradul de disociere.

Atunci când numărul de moli este egal cu 1, $C = \frac{1}{V}$ se numește diluție.

$$K_c = K_d = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \quad \text{legea diluției lui Ostwald.}$$

Dacă $V \rightarrow \infty \Rightarrow \alpha \rightarrow 1$. Disocierea crește cu diluția. Pentru electroliți foarte slabi

$$(1 - \alpha) \rightarrow 1, \alpha \rightarrow 0 \text{ de unde se obține: } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{K_d \cdot V}.$$

Din punct de vedere al valorilor gradului de disociere (α) electroliții pot fi clasificați în:

- electroliți tari $\alpha = 1$;
- electroliți medii $\alpha < 1$;
- electroliți slabi $\alpha \ll 1$.

Electroliții tari sunt practic total disociați, reacția de disociere nemaifiind de echilibru.

Atunci când $K_d > 10^{-5}$ electroliții sunt slabi, iar când $K_d < 10^{-5}$ electroliții sunt foarte slabi.

Cu toate meritele pe care le are teoria disociației electrolitice a lui Svante Arrhenius rămâne neputincioasă în explicarea proprietăților soluțiilor electroliților tari. Din această cauză a fost necesară o nouă teorie: teoria electroliților tari.

4.7. TEORIA ELECTROLIȚILOR TARI

Prin măsurarea unor proprietăți coligative (care depind doar de numărul de particule din soluție și nu de natura acestora) proprietăți coligative cum ar fi: tensiunea de vapori, presiunea osmotică, scăderea punctelor de congelare, creșterea punctelor de fierbere în cazul soluțiilor de electroliți tari se constată anumite anomalii. Din aceste măsurători se deduce o concentrație mai mică a soluției, ca și cum o parte din materie ar fi dispărut în soluție.

Altă anomalie este aceea că în cazul soluțiilor de electroliți tari nu s-au putut pune în evidență molecule nedisociate și în acest caz K_C și α rămân fără sens.

Căldurile de neutralizare ale acizilor tari cu baze tari au valori constante indiferent de natura acizilor sau bazelor respective.

Pentru explicarea acestor proprietăți în 1923 Debye și Hückel lansează teoria electroliților tari. Ei au pornit de la două legi formulate anterior și foarte cunoscute:

- **legea lui Coulomb** care arată că forțele de atracție dintre particulele cu sarcini electrice de semn contrar și forțele de respingere dintre particulele cu sarcini electrice de același semn sunt invers proporționale cu pătratul distanței dintre ele.

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r^2}$$

unde:

q_1, q_2 – reprezintă sarcinile celor două particule;

r – distanța dintre cele două particule;

ϵ_0 – permitivitatea electrică a vidului;

ϵ_r – permitivitatea relativă a mediului.

- **legea lui Boltzmann** care arată că rezistența la atracție dintre particulele cu sarcină de semn contrar, rezistența la respingere dintre particulele cu sarcină de același semn și rezistența opusă mobilității particulelor în soluție crește cu temperatura.

Svante Arrhenius a neglijat dimensiunea ionilor, forțele de atracție și de respingere ale ionilor din soluție.

Debye și Hückel arată că în soluție particulele sau ionii încărcăți cu sarcini diferite se atrag, în timp ce particulele și ionii încărcăți cu sarcini de același fel se resping formând în soluție așa numitele atmosfere ionice.

O altă constatare este aceea că particulele sau ionii din soluție au proprietatea de a atrage în jurul lor moleculele de apă (se hidratează), sau moleculele de solvent (se solvatează), formând în soluție agregate moleculare. Cu alte cuvinte Debye și Hückel exagerează interacțiunile ionice sau moleculare din soluție considerând că se produc aglomerări de materie în anumite puncte ale soluției și rarefierii de materie în alte puncte din soluție.

Din această cauză, pentru soluții de electroliți tari concentrația molară trebuie înlocuită cu activitatea chimică (a).

$$a = f \cdot C$$

a = activitatea chimică;

C = concentrația molară;

f = coeficientul de activitate.

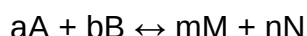
La echilibru energia molară liberă a sistemului devine egală cu zero și de aceea este starea de maximă stabilitate.

Lewis definește potențialul chimic, sau tăria ionică, a substanței "i" prin expresia:

$$\mu_i = k_i + RT \ln a_i$$

k_i reprezintă potențialul chimic standard al substanței "i" atunci când activitatea acestei substanțe este egală cu unitatea.

Pentru o reacție de forma:



$$a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B = m \cdot \mu_M + n \cdot \mu_N$$

$$a(k_A + RT \ln a_A) + b(k_B + RT \ln a_B) = m(k_M + RT \ln a_M) + n(k_N + RT \ln a_N)$$

$$ak_A + bk_B - mk_M - nk_N = mRT \ln a_M + nRT \ln a_N - aRT \ln a_A - bRT \ln a_B$$

$$ak_A + bk_B - mk_M - nk_N = RT \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\frac{ak_A + bk_B - mk_M - nk_N}{RT} = K'_a = \ln \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$K_a = \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

Expresia finală reprezintă relația de calcul pentru constanta de echilibru din legea echilibrelor exprimată prin activități.

Se consideră substanțe standard acele substanțe care au activitățile egale cu unitatea. Aceste substanțe standard pot fi lichide pure în condiții determinate de temperatură și presiune, substanțe solide în forma de cristalizare cu stabilitate maximă, sau gaze ideale la presiune parțială de o atmosferă.

Coeficientul de activitate " f_i " are în general valori subunitare. Pentru soluții diluate, când $C_i \rightarrow 0$ atunci $f_i \rightarrow 1$ iar $a_i \cong C_i$. Din acest motiv, pentru soluții foarte diluate putem folosi în loc de activitate concentrația molară.

Debye și Hückel au dedus matematic că, în soluții foarte diluate coeficientul de activitate al unui ion oarecare " f_i " depinde de sarcina ionului " Z_i " și poate fi calculat cu ajutorul relației:

$$-\lg f_i = A Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

"A" este un termen care depinde de constanta dielectrică a solventului " ϵ " și de temperatura absolută. Se poate calcula cu ajutorul relației:

$$A = \frac{1}{\sqrt{\epsilon^3 \cdot T^3}}$$

În mediu apos și la temperatura de 25°C, valoarea lui A este 0,512 deci aproximativ egală cu 0,5. Atunci:

$$- \lg f_i = 0,5 \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

Pentru coeficientul mediu de activitate relația de calcul este:

$$f_{\pm} = \sqrt{f_+ \cdot f_-}$$

Relația de mai sus devenind:

$$- \lg f_{\pm} = 0,5 \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{\mu}$$

Unde:

μ este așa-numita tărie ionică, noțiune introdusă de Lewis și care se calculează cu ajutorul relației:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_A Z_A^2 + C_B Z_B^2),$$

Pentru un caz general:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + \dots + C_n Z_n^2)$$

sau:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2$$

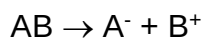
C_i = concentrațiile molare ale speciilor respective;

Z_i = sarcinile speciilor respective.

Tăria ionică se poate defini ca semisuma produselor dintre concentrația molară și pătratul sarcinii fiecărui ion. Moleculele nedisociate, neavând sarcini, nu sunt cuprinse în formula de calcul a tăriei ionice.

Exemple de calcul a tăriei ionice:

- pentru un electrolit de tipul AB și de concentrație C:



$$C_{A^-} = C; C_{B^+} = C;$$

$$\mu = \frac{1}{2} (C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2) = C.$$

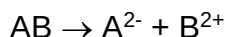
- pentru un electrolit de tipul A₂B (sau AB₂) și concentrație C:



$$C_{A^-} = 2 C; C_{B^{2+}} = C;$$

$$\mu = (2 C \cdot 1^2 + C \cdot 2^2) = \frac{1}{2} (2 C + 4 C) = 3 C.$$

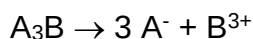
- pentru un electrolit de tipul AB de concentrație C:



$$C_{A^{2-}} = C; C_{B^{2+}} = C;$$

$$\mu = \frac{1}{2} (C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2) = 4 C.$$

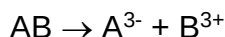
- pentru un electrolit de tipul A₃B (sau AB₃) de concentrație C:



$$C_{A^-} = 3 C; C_{B^{3+}} = C;$$

$$\mu = \frac{1}{2} (3 C \cdot 1^2 + C \cdot 3^2) = \frac{1}{2} (3 C + 9 C) = 6 C.$$

- pentru un electrolit de tipul AB de concentrație C:



$$C_{A^{3-}} = C; C_{B^{3+}} = C;$$

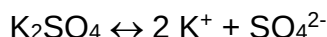
$$\mu = \frac{1}{2} (C \cdot 3^2 + C \cdot 3^2) = 9 C$$

- pentru un electrolit de tipul A^{m-}_pBⁿ⁺_q și concentrație C:

$$\mu = \frac{1}{2} (p \cdot m^2 + q \cdot n^2) C.$$

Exercițiu:

Să se calculeze coeficientul de activitate pentru K₂SO₄ de concentrație 10⁻⁴ M.



$$\mu = \frac{1}{2} (2 \cdot 10^{-4} + 10^{-4} \cdot 2^2) = 3 \cdot 10^{-4};$$

$$\lg f_{K^+} = 0,5 \sqrt{3 \cdot 10^{-4}} - 0,0866;$$

$$f_{K^+} = 0,98;$$

$$\lg f_{SO_4^{2-}} = 0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-4}} = - 0,03464;$$

$$f_{SO_4^{2-}} = 0,9233;$$

$$\lg f_{\pm} = 0,5 \cdot 2 \cdot \sqrt{3 \cdot 10^{-4}} = - 0,01732;$$

$$f_{\pm} = 0,9609.$$

Pentru soluții de electroliti tari foarte diluați factorii de activitate au valori care tind spre unitate. Când Debye și Hückel au stabilit relațiile pentru calcularea coeficienților de activitate:

$$- \lg f_i = A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu},$$

$$- \lg f_{\pm} = A \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{\mu},$$

ei au exagerat interacțiile ionice și totodată au neglijat dimensiunile ionilor, considerându-i punctiformi. Ulterior au întrevăzut crearea unor atmosfere ionice și a unor agregate.

Cele două relații de mai sus poartă denumirea de legea simplificată, sau legea limitată a lui Debye și Hückel.

Ei au continuat să dezvolte teoria electroliților tari, luând în considerare atât dimensiunile ionilor cât și dimensiunile atmosferelor ionice create în soluție. Au ajuns astfel la următoarele relații:

$$-\lg f_i = \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{\mu}} = \frac{A \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$-\lg f_{\pm} = \frac{A \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{\mu}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{\mu}} = \frac{A \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

unde:

a = raza medie a ionului hidratat sau distanța medie de apropiere a doi ioni;

B = o constantă care ține seama de densitatea atmosferei ionice, și diferă de la solvent la solvent. Dacă solventul este apa iar temperatura este de 25°C atunci $B = 0,328$, iar $B \cdot a = 1$.

Aceste două relații poartă numele de legea lărgită Debye - Hückel.

Dacă se calculează coeficientul de activitate pentru diferiți ioni în funcție de sarcina ionilor și de tăria ionică, prin ambele legi, se obțin rezultatele din tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Coeficienții de activitate pentru câțiva ioni, calculați cu ajutorul tăriei ionice

Sarcina ionului	Coeficienții de activitate calculați cu legea simplificată				Coeficienți de activitate calculați cu legea lărgită			
	Tăria ionică				Tăria ionică			
	0,005	0,010	0,050	0,100	0,005	0,010	0,050	0,100
1	0,930	0,890	0,780	0,700	0,930	0,900	0,810	0,760
2	0,730	0,630	0,360	0,230	0,740	0,650	0,430	0,330
3	0,480	0,360	0,100	0,039	0,500	0,390	0,150	0,083
4	0,280	0,170	0,017	0,003	0,300	0,180	0,035	0,013

Din aceste date se constată că pentru tării ionice mai mari de 0,01 diferă valorile coeficienților de activitate, atunci când se calculează cu cele două legi. Altfel spus, legea dezvoltată Debye - Hückel aduce unele îmbunătățiri teoriei electroliților tari, care îmbunătățiri pot fi verificate pe baza unor rezultate experimentale. Din păcate, deși se cunosc foarte multe metode pentru determinarea coeficienților de activitate, acestea permit doar determinarea coeficienților medii de activitate și nu permit determinarea coeficienților individuali de activitate.

Kielland a reușit să calculeze coeficienții de activitate pentru un număr de aproximativ 130 ioni. În tabelul 4.2. prezentăm câțiva dintre coeficienții de activitate calculați pentru diferite tări ionice.

Tabelul 4.2. Coeficienții de activitate pentru câțiva ioni, calculați de Kielland

Ionul	a (Å)	Coeficienți de activitate calculați Pentru diferite țării ionice			
		Tăria ionică			
		0,005	0,01	0,05	0,1
H ⁺	9	0,93	0,916	0,860	0,630
Na ⁺ , HSO ₄ ⁻	4	0,937	0,901	0,815	0,770
Hg ²⁺ , SO ₄ ²⁻	4	0,740	0,660	0,445	0,355
Al ³⁺	9	0,540	0,445	0,245	0,180
Zn ²⁺	11	0,350	0,255	0,100	0,065
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	5	0,310	0,200	0,048	0,021

Luând în considerație dimensiunea reală a ionilor teoria concordă bine cu practica până la țării ionice mai mici de 0,1. Din cele două tabele, relativ la teoria Debye - Hückel putem trage următoarele concluzii:

- soluțiile care conțin molecule neutre pot fi considerate ideale, adică au coeficient de activitate egal cu unitatea, cu alte cuvinte au activitate egală cu concentrația molară;
- soluțiile care conțin ioni monovalenți sunt mai puțin ideale în raport cu soluțiile care conțin molecule neutre, totuși și aceste soluții tind spre idealitate deoarece coeficienții lor de activitate tind spre unitate, iar activitatea tinde spre concentrația molară;
- cu cât o soluție conține ioni cu sarcini mai mari cu atât soluția respectivă se depărtează mai mult de idealitate;
- în solvenții cu permeabilitate scăzută abaterea de la idealitate este mai mare ca în solvenții cu permeabilitate ridicată.

Teoria Debye - Hückel dă satisfacție, iar legile Debye - Hückel permit calcularea coeficienților de activitate pentru soluții de electroliti cu țării ionice mai mici de 0,1. Peste aceste țării ionice, relațiile Debye-Hückel nu mai dau satisfacție.

În aceste condiții Stokes și Robinson dezvoltă teoria electrolitelor tari, în sensul că ei iau în considerare și gradul de hidratare al ionilor din soluție, obținând relația:

$$-\lg \gamma_i = \frac{0,512 \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + \frac{n}{\nu} \lg a_w + \lg [1 - 0,018 \cdot (n - \nu) \cdot m]$$

γ_i = coeficient mediu de activitate luat în unități molare;

μ = tăria ionică a unității de volum;

n = numărul de molecule de apă legate de ionul din soluție;

ν = numărul de ioni eliberați de moleculele substanțelor ce se dizolvă;

a_w = activitatea apei;

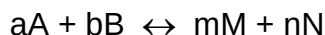
0.018 = masa molară a apei, exprimată în kg/mol;

m = molalitatea soluției.

Cu această relație se pot calcula coeficienții de activitate pentru soluții de electroliti cu țării ionice mai mici decât 2, iar cu o precizie mai mică până la țării ionice egale cu 4.

4.8. INFLUENȚA TĂRIEI IONICE ASUPRA CONSTANTEI DE ECHILIBRU

Pentru o reacție chimică de forma:



constanta de echilibru poate fi exprimată atât prin molarități cât și prin activități:

$$K_C = \frac{[M]^m [N]^n}{[A]^a [B]^b}$$

$$K_a = \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

dar cum $a_i = f_i \cdot C_i$, atunci:

$$K_a = \frac{f_M^m \cdot [M]^m \cdot f_N^n \cdot [N]^n}{f_A^a \cdot [A]^a \cdot f_B^b \cdot [B]^b}$$

$$K_a = K_C \frac{f_M^m \cdot f_N^n}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

$$\lg K_a = \lg K_C + \lg f_M^m + \lg f_N^n - \lg f_A^a - \lg f_B^b$$

$$pK_a = pK_C - \lg f_M^m - \lg f_N^n + \lg f_A^a + \lg f_B^b$$

$$pK_C = pK_a + \lg f_M^m + \lg f_N^n - \lg f_A^a - \lg f_B^b$$

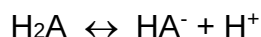
$$pK_C = pK_a + m \lg f_M + n \lg f_N - a \lg f_A - b \lg f_B$$

Această relație arată dependența constantei de echilibru de tăria ionică, prin intermediul factorilor de activitate.

Exemplu:

Să se determine influența tăriei ionice asupra celor două constante de disociere ale acidului bibazic H_2A .

Pentru prima treaptă de disociere:



$$K_{C1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

$$pK_{C1} = pK_{a1} + \lg f_{H^+} + \lg f_{HA^-} - \lg f_{H_2A}$$

$$\lg f_{H^+} = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{\mu} = -0,5 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$\lg f_{HA^-} = -0,5 \cdot 1 \cdot \sqrt{\mu} = -0,5 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$\lg f_{H_2A} = 0 \quad (H_2A \text{ fiind o moleculă neutră}).$$

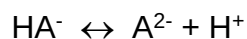
$$pK_{C1} = pK_{a1} - 0,5 \cdot \sqrt{\mu} - 0,5 \cdot \sqrt{\mu} = pK_{a1} - \sqrt{\mu}$$

$$pK_{C1} = pK_{a1} - \sqrt{\mu}$$

Cu legea lărgită Debye-Hückel ecuația ar fi:

$$pK_{C1} = pK_{a1} - \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Pentru treapta a doua de disociere:



$$K_{C2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$pK_{C2} = pK_{a2} + \lg f_{A^{2-}} + \lg f_{H^+} - \lg f_{HA^-}$$

$$\lg f_{H^+} = \lg f_{HA^-} = -0,5 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$\lg f_{A^{2-}} = -0,5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{\mu} = -2 \cdot \sqrt{\mu}$$

$$pK_{C2} = pK_{a2} - 2 \cdot \sqrt{\mu} - 0,5 \cdot \sqrt{\mu} - (-0,5 \cdot \sqrt{\mu})$$

$$pK_{C2} = pK_{a2} - 2 \cdot \sqrt{\mu}$$

Aceeași relație, calculată cu legea lărgită Debye – Hückel, este:

$$pK_{C2} = pK_{a2} - \frac{2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

5. SOLUȚII. EXPRIMAREA CONCENTRAȚIILOR SOLUȚIILOR

Se numește soluție un amestec omogen, constituit din două sau mai multe substanțe, respectiv specii moleculare, netransformabile una în alta și formând o singură fază.

După starea de agregare soluțiile pot fi:

- soluții gazoase;
- soluții lichide;
- soluții solide (aliajele).

Un lichid oarecare (un solvent) poate dizolva cantități variabile dintr-o substanță (solvat), până este atinsă o concentrație ce nu poate fi depășită oricât de mult s-ar prelungi contactul între soluție și substanța dizolvată. O astfel de soluție ajunsă la echilibru (pentru o anumită temperatură și presiune) se numește soluție saturată.

Concentrația substanței din soluția saturată poartă numele de solubilitate.

Dacă se micșorează cantitatea de solvent dintr-o soluție saturată ea devine suprasaturată, iar dacă se micșorează cantitatea de substanță dizolvată soluția devine nesaturată.

Când cantitatea de dizolvat este mică, în comparație cu cantitatea de substanță dizolvată, soluția este diluată.

Principalele posibilități de exprimare a concentrațiilor sunt:

Concentrația molară (molaritatea) (C_M) se definește ca fiind cantitatea (numărul de molecule gram sau moli) de substanță dizolvată conținută într-un litru de soluție:

$$C_M = \frac{v_d}{V_s} = \frac{m_d}{M \cdot V_s}$$

v_d = cantitatea de substanță dizolvată, exprimată în moli;

m_d = masa de substanță dizolvată, exprimată în grame;

V_s = volumul soluției, exprimat în litri;

M = masa molară a substanței dizolvate, exprimată în g/mol.

Concentrația molală (molalitatea) (C_m) reprezintă numărul de molecule gram (sau moli) de substanță solubilizate într-un kilogram de solvent:

$$C_m = \frac{v_d}{m_{\text{solvent}}} = \frac{m_d}{M \cdot m_{\text{solvent}}}$$

m_{solvent} = masa de solvent exprimată în kilograme;

Mulți compuși în soluție sunt parțial disociați.

Exemplu:



Pentru a evita o interpretare ambiguă a concentrației molare a fost introdusă **concentrația formală** (sau formalitatea) (F), care reprezintă numărul de grame corespunzătoare masei moleculare a substanței dizolvate luată inițial pentru prepararea unui litru de soluție.

Concentrația normală (normalitatea) (C_N) este definită ca fiind numărul de echivalenți-gram de substanță dizolvată conținuți într-un litru de soluție:

$$C_N = \frac{n_{E_g}}{V_s} = \frac{m_d}{E_g \cdot V_s}$$

Echivalenții gram se calculează cu relațiile:

$$E_{g_{\text{acid}}} = \frac{M_{\text{acid}}}{\text{nr. H}^+ \text{ schimbați de acid}};$$

$$E_{g_{\text{baza}}} = \frac{M_{\text{baza}}}{\text{nr. HO}^- \text{ reactionate}};$$

$$E_{g_{\text{sare}}} = \frac{M_{\text{sare}}}{\text{nr. ioni metalici} \cdot \text{valența metalului}};$$

$$E_{g_{\text{redox}}} = \frac{M}{\text{nr. e}^- \text{ schimbați}}.$$

Concentrația în fracții moleculare (X_i) reprezintă raportul dintre numărul de moli ai componentului „i” și numărul total de moli din soluție:

$$X_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \dots + v_i} = \frac{v_i}{\sum_{n=1}^{n=i} v_n}.$$

Concentrația procentuală ($c\%$) poate fi exprimată în procente:

- **de masă** - reprezintă masa de substanță dizolvată exprimată în grame conținute în 100 g soluție:

$$c_{\%} = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100;$$

- **de volum** – reprezintă volumul de substanță dizolvată exprimat în litri conținuți în 100 L soluție:

$$c_{\%} = \frac{V_d}{V_s} \cdot 100.$$

- **de masă / volum** - reprezintă masa de substanță dizolvată exprimată în grame conținută în 100 ml soluție:

$$c_{\%} = \frac{m_d}{V_s \text{ (în mL)}} \cdot 100.$$

Titrul (T) - se definește ca fiind masa de substanță dizolvată exprimată în grame conținută într-un mililitru de soluție:

$$T = \frac{m_d}{V_s \text{ (în mL)}}.$$

Concentrația în părți per mie (ppt) reprezintă masa de substanță dizolvată exprimată în mg conținute într-un gram de soluție.

Concentrația în părți per milion (ppm) - reprezintă masa de substanță dizolvată exprimată în mg (sau μg) conținute într-un kilogram (sau g) de soluție.

Activitatea

Concentrațiile menționate anterior (molare, normale) corespund unor soluții teoretice, lipsite de interacțiuni interne.

Concentrația reală sau efectivă care ia în considerare aceste interacțiuni se numește activitate.

$$a = f \cdot C_M$$

unde: f este coeficientul de activitate (adimensional);

C_M este concentrația molară.

În practica analitică deosebim: soluții de concentrații exacte, fixe, calculate sau teoretice și soluții de concentrații aproximative sau reale.

Corespondența dintre ele se deduce cu ajutorul factorilor de transformare, F , a volumelor de concentrații aproximative sau reale în volume de soluții de concentrații exacte sau teoretice conform relației:

$$F = \frac{C_{\% \text{ reala}}}{C_{\% \text{ teoretica}}} = \frac{C_{M \text{ reala}}}{C_{M \text{ teoretica}}} = \frac{C_{N \text{ reala}}}{C_{N \text{ teoretica}}} = \frac{T_{\text{real}}}{T_{\text{teoretic}}} = \frac{V_{S \text{ teoretic}}}{V_{S \text{ real}}}.$$

Factorul de transformare arată de câte ori soluția reală este mai concentrată decât soluția teoretică (de concentrație exactă) care trebuia preparată.

6. ECHILIBRE CU TRANSFER DE PROTONI

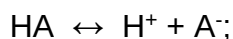
Se confundă de fapt în echilibrele de neutralizare, echilibre care au loc între acizi și baze.

6.1. TEORII ASUPRA ACIZILOR ȘI BAZELOR

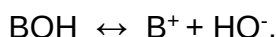
O primă teorie este **teoria disociației electrolitice** elaborată în 1887 de Svante Arrhenius.

Conform acestei teorii:

- un acid este orice substanță care, prin dizolvare în apă, disociază, eliberând ioni de hidrogen (H^+):



- o bază este orice substanță care, prin dizolvare în apă, disociază, eliberând ioni oxidril (HO^-):



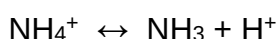
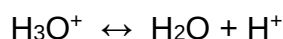
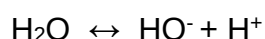
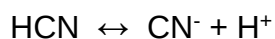
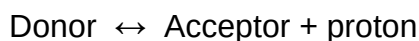
Această definiție a acizilor și bazelor a fost multă vreme unanim acceptată. În timp s-a dovedit că teoria este limitată:

- ea nu prevede posibilitatea existenței acizilor și bazelor în afara soluțiilor apoase;
- conform acestei teorii aminele organice nu pot fi considerate baze, pentru că, neavând grupări oxidril nu le pot elibera la dizolvarea lor în apă.

Pentru a corecta teoria lui Svante Arrhenius în 1923 este elaborată **teoria transferului de protoni** propusă simultan de J. N. Brønsted și T. M. Lowry. Conform acestei teorii:

- se numește acid orice substanță care are tendința de a pierde un proton;
- se numește bază orice substanță care are tendința de a adăuga un proton.

Dar, prin pierderea unui proton acidul (A_1) se transformă în bază (B_1)



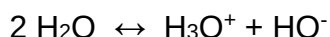
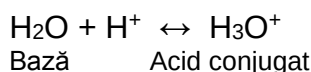
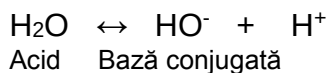
A apărut noțiunea de *Acid - Bază conjugată* și cea de *Bază - Acid conjugat*.

Conform acestei teorii se extinde mult aria de existență a acizilor și bazelor.

Altfel, în general: - acizii pot fi molecule neutre sau cationi;

- bazele pot fi molecule neutre sau anioni.

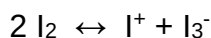
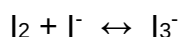
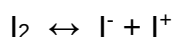
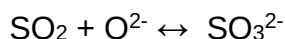
Pentru prima dată se poate explica existența substanțelor cu caracter amfoter, ca fiind substanțe cu rol dublu de acid și de bază:



În sens direct reacția este de disociere sau reacție de autoprotoliză, în sens invers reacția este de amfoterizare.

Până în prezent teoria lui Bronsted - Lowry este cea mai importantă și cea mai folosită în chimie.

Ea prezintă o serie de insuficiențe printre care cea mai importantă este faptul că similar cu apa se comportă și alți compuși ca SO₂, I₂ etc.



SO₂ și I₂ sunt solvenți. SO₂ dizolvă cauciucul și se comportă tot ca apa. Existența unor astfel de substanțe care nu eliberează protoni prin disociere ci ioni a dus la elaborarea unor noi teorii asupra acizilor și bazelor.

Astfel Usanovici elaborează **teoria transferului de ioni**.

Conform acestei teorii:

- acizii sunt substanțe care cedează cationi sau acceptă anioni;

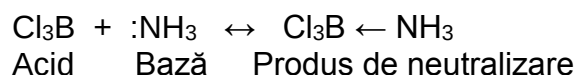
- bazele sunt substanțe care cedează anioni sau acceptă cationi.

Ulterior s-a constatat că unele substanțe nu cedează și nu acceptă protoni și nici ioni dar cedează sau acceptă o pereche de electroni liberi neparticipanți.

A apărut astfel teoria **transferului de electroni** sau **teoria electronică** a acizilor și bazelor, lansată în 1923 de G. N. Lewis.

Conform acestei teorii:

- acizii sunt substanțe care acceptă o pereche de electroni de la o bază donoare pentru a forma un produs de neutralizare;
- bazele sunt substanțe care cedează o pereche de electroni unui acid acceptor pentru a forma un produs de neutralizare.



Această teorie are foarte puține aplicații, la fel ca și alte teorii care au mai fost emise.

Exemplu:

Teoria Cady-Elsey sau **teoria solvosistemelor** conform căreia:

- acizii sunt substanțe care dizolvate într-un solvent ionolitic disociază eliberând ioni pozitivi identici cu ionii solventului;
- bazele sunt substanțe care dizolvate într-un solvent ionolitic disociază eliberând ioni negativi identici cu ionii solventului.

Exemplu:

- pentru acizi:
- în apă (solvent care disociază $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HO}^- + \text{H}^+$) acizii trebuie să pună în liberare protoni;
- în alcool ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$) acizii trebuie să elibereze protoni;
- în acid acetic ($\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$) acizii trebuie să elibereze protoni;
- în SO_2 ($2 \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{SO}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$) acizii sunt toate sărurile de tionil;
- în NH_3 ($2 \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$) acizii sunt toate sărurile de amoniu.

În concluzie, cele mai importante teorii asupra acizilor și bazelor rămân teoria lui Svante Arrhenius și teoria Bronsted – Lowry.

6.2. CLASIFICAREA ACIZILOR ȘI BAZELOR

Pentru a realiza o clasificare putem lua în considerare mai multe criterii:

1. După tăria acizilor și bazelor:

- *acizii* se clasifică în:
 - acizi tari (HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , H_2SO_4 , acizi sulfonici, heteropoliacizi etc.) – considerați total disociați în soluții diluate;
 - acizi slabi (H_2CO_3 , HCN , acizii organici etc.) – considerați parțial disociați în soluții diluate.

- *bazele* se clasifică în:

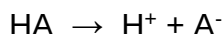
- baze tari (NaOH, KOH, CsOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, săruri cuaternare de aminiu etc.) – considerate total disociate în soluții diluate;
- baze slabe (hidroxizi metalelor de tip p sau d, amine organice etc.) – considerate parțial disociate în soluții diluate.

2. După numărul grupărilor de oxidril sau al protonilor conținuți în moleculă.

După numărul protonilor disponibili din moleculă acizii pot fi:

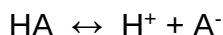
- **acizi monobazici**:

- acizii monobazici tari - complet disociați în soluții diluate:



Exemplu: HCl, HBr, HClO₄, HMnO₄ etc.

- acizi monobazici slabi - parțial disociați în soluții diluate:



Exemplu: HCN, CH₃-COOH etc.

- **acizi polibazici** - care disociază în trepte (H₃PO₄, H₂CO₃, H₃BO₃ etc.).

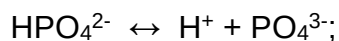
Disocierea în trepte a acizilor polibazici:



$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7,52 \cdot 10^{-3};$$

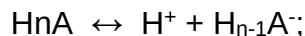


$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6,23 \cdot 10^{-8};$$

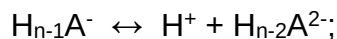


$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1,78 \cdot 10^{-12}.$$

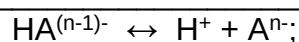
Pentru un acid de forma H_nA:



$$K_1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]};$$



$$K_2 = \frac{[H^+][H_{n-2}A^{2-}]}{[H_{n-1}A^-]}$$



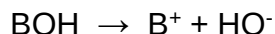
$$K_n = \frac{[H^+][A^{n-}]}{[HA^{(n-1)-}]}$$

Totdeauna $K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$.

După numărul grupărilor oxidril din moleculele bazelor acestea pot fi:

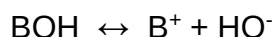
- **baze monoacide:**

- baze monoacide tari - total disociate în soluții diluate:



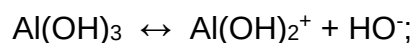
Exemplu: NaOH, KOH etc.

- baze monoacide slabe - parțial disociate în soluții diluate:



Exemplu: LiOH etc.

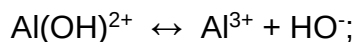
- **baze poliacide** - care disociază în trepte:



$$K_1 = \frac{[Al(OH)_2^+][HO^-]}{[Al(OH)_3]};$$



$$K_2 = \frac{[Al(OH)^{2+}][HO^-]}{[Al(OH)_2^+]}$$

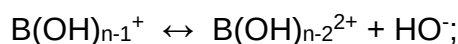


$$K_3 = \frac{[Al^{3+}][HO^-]}{[Al(OH)^{2+}]}$$

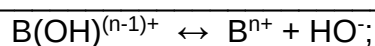
Pentru o bază poliacidă de forma $B(OH)_n$:



$$K_1 = \frac{[B(OH)_{n-1}^+][HO^-]}{[B(OH)_n]};$$



$$K_2 = \frac{[B(OH)_{n-2}^{2+}][HO^-]}{[B(OH)_{n-1}^+]}$$



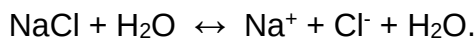
$$K_n = \frac{[B^{n+}][HO^-]}{[B(OH)_{(n-1)}^+]}$$

Totdeauna $K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n$.

3. După natura lor: acizii și bazele pot fi de natură organică sau de natură anorganică.

6.3. SĂRURILE

Sarea - se definește ca fiind orice substanță care dizolvată într-un solvent ionolitic disociază eliberând ioni pozitivi și ioni negativi, nici unul asemănător cu ionii solventului.



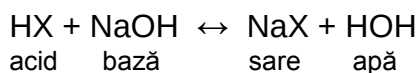
Marea majoritate a sărurilor sunt electroliți tari, excepție făcând unele halogenuri și pseudohalogenuri de mercur, cadmiu, staniu, stibiu etc.

6.4. REACȚIA DE NEUTRALIZARE

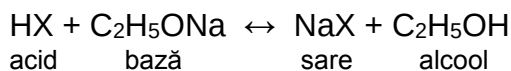
Se definește ca fiind reacția dintre o substanță cu caracter acid și o substanță cu caracter bazic în urma căreia rezultă o sare și un solvent.

După natura solventului întâlnim:

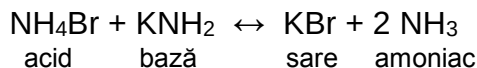
- neutralizare în apă:



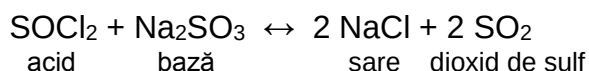
- neutralizare în alcool:



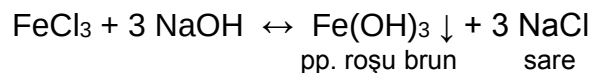
- neutralizare în amoniac:



- neutralizare în dioxid de sulf:



În categoria reacțiilor de neutralizare se încadrează și reacția dintre sărurile cu caracter acid și bazele alcaline:



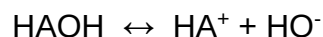
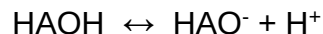
Deci, neutralizarea poate avea loc între un acid și o bază sau între o sare cu caracter acid și o sare cu caracter bazic din care se formează sare și un compus slab disociat (de obicei solvent).

6.5. AMFOLIȚI ACIDO-BAZICI

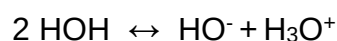
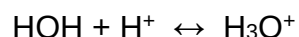
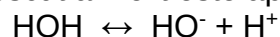
Sunt substanțe care pot juca rol atât de acid cât și de bază:

Exemplu:

În forma generală un amfolit este reprezentat ca HAOH



Cel mai cunoscut amfolit este apa:



Alt exemplu de amfolit:



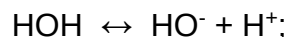
Apa poate fi considerată un solvent protolitic, un solvent ionolitic, un solvent amfiprotolitic (amfiprotic) pentru că prin disociere eliberează atât protoni (H^+) cât și ioni oxidril (HO^-).

6.6. CALCULAREA CONCENTRAȚIEI IONILOR DE HIDROGEN, A pH-ULUI ȘI pOH-ULUI ÎN SOLUȚII DE ACIZI, BAZE, SĂRURI

6.6.1. Calcularea concentrație ionilor de hidrogen, a pH-ului și a pOH-ului apei pure

Reprezintă o aplicație importantă a legii echilibrului chimic sau a legii acțiunii maselor.

La purificarea apei prin distilări repetate, conductibilitatea electrică scade până atinge o anumită mărime constantă. Experimental s-a demonstrat că apa tridistilată, în condiții de puritate înaintată, în absența aerului și în vase de platină, conduce totuși curentul electric. Apa fiind un electrolit slab disociază conform reacției:



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HO}^-]}{[\text{HOH}]_{\text{nedisociat}}};$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = C;$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{disociat}} = \alpha \cdot C;$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedisociat}} = C - \alpha \cdot C = (1 - \alpha) \cdot C$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\alpha \cdot C \cdot \alpha \cdot C}{(1 - \alpha) \cdot C} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

Prin măsurarea conductometrică se poate determina α ca fiind $\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_\infty}$.

Unde:

λ_c = conductivitatea echivalentă la concentrația dată; se măsoară cu conductometrul;

λ_∞ = conductivitatea echivalentă la diluție infinită; se calculează din mobilitățile ionilor, mobilități care sunt tabelate.

$$\lambda_\infty = l_{\text{H}^+} + l_{\text{HO}^-}$$

La 22°C se determină $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ mol/L}$.

Deoarece $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedisociat}}$ este o constantă reprezentând concentrația molară a apei pure inițială, atunci:

$$K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedisociat}} = [\text{HO}^-] \cdot [\text{H}^+]$$

La o anumită temperatură, K_w este o mărime constantă și poartă denumirea de **produsul ionic al apei**.

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedisociat}} = \frac{m_d}{M \cdot V_s};$$

$$m_d = m_s;$$

$$\frac{m_d}{V_s} = \frac{m_s}{V_s} = 1000 \cdot d;$$

$$d = 1 \text{ g/mL}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedisociat}} = \frac{1000 \cdot d}{M} = 55,55 \text{ mol/L};$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{nedisociat}} \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 55,55 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{HO}^-] \cdot [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2;$$

$$[\text{H}^+] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{HO}^-]};$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]};$$

Dar cum $[\text{HO}^-] = [\text{H}^+]$, se obține:

$$[\text{H}^+]^2 = [\text{HO}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2 = K_w;$$

$$[H^+] = [HO^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L.}$$

$\sqrt{K_w}$ are valori diferite, în funcție de temperatură.

Într-o soluție acidă $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, respectiv $[HO^-] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Într-o soluție alcalină $[HO^-] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$, respectiv $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

Într-o soluție neutră $[HO^-] = [H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$.

În practică, de cele mai multe ori concentrația ionilor de hidrogen este o fracțiune subunitară, motiv pentru care Sørensen, în 1909, a propus să se exprime concentrația ionilor de hidrogen în formă logaritmică, introducând noțiunea de exponent al ionului de hidrogen sau pH.

$$[H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

de unde obținem:

$$-\text{pH} = \lg [H^+];$$

$$\text{pH} = -\lg [H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]}$$

Definim pH-ul ca fiind logaritmul cu semn schimbat al concentrației molare a ionilor de hidrogen $[H^+]$, sau mai corect al concentrațiilor ionilor de hidroniu din acea soluție.

El definește în mod analog exponentul ionilor de hidroxil, pOH, ca fiind logaritmul cu semn schimbat al concentrației molare a ionilor de hidroxil $[HO^-]$.

$$\text{pOH} = -\lg [HO^-] = \lg \frac{1}{[HO^-]}$$

Pentru apa pură:

$$\text{pH} = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7;$$

$$\text{pOH} = -\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7.$$

Deoarece în soluții aproape totdeauna:

$$[H^+] \cdot [HO^-] = K_w = 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2;$$

$$-\lg ([H^+] \cdot [HO^-]) = -\lg [H^+] - \lg [HO^-] = \text{pH} + \text{pOH} = -\lg K_w = 14;$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH};$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH}.$$

Pentru soluții acide $\text{pH} < 7$ iar $\text{pOH} > 7$.

Pentru soluții bazice $\text{pOH} < 7$ iar $\text{pH} > 7$.

Pentru soluții neutre $\text{pH} = \text{pOH} = 7$.

În tabelul 6.1. sunt redate legăturile dintre $[H^+]$, $[HO^-]$, pH, pOH și caracterul mediului:

Tabelul 6.1. Legătura între $[H^+]$, $[HO^-]$, pH, pOH și caracterul mediului

pH	pOH	$[H^+]$	$[HO^-]$	Caracterul mediului
0	14	1	10^{-14}	Foarte puternic acid
1	13	10^{-1}	10^{-13}	Puternic acid
2	12	10^{-2}	10^{-12}	Acid
3	11	10^{-3}	10^{-11}	Acid
4	10	10^{-4}	10^{-10}	Acid
5	9	10^{-5}	10^{-9}	Slab acid
6	8	10^{-6}	10^{-8}	Foarte slab acid
7	7	10^{-7}	10^{-7}	Neutru
8	6	10^{-8}	10^{-6}	Foarte slab alcalin
9	5	10^{-9}	10^{-5}	Slab alcalin
10	4	10^{-10}	10^{-4}	Alcalin
11	3	10^{-11}	10^{-3}	Alcalin
12	2	10^{-12}	10^{-2}	Alcalin
13	1	10^{-13}	10^{-1}	Puternic alcalin
14	0	10^{-14}	1	Foarte puternic alcalin

6.6.2. Calcularea pH-ului în soluții de acizi și baze

6.6.2.1. Calcularea pH-ului pentru soluții de acizi tari monobazici

Pentru calcule luăm cazul unui acid tare monobazic, cu formula moleculară HA. În soluții diluate acizii tari disociază în proporție de peste 90 %, motiv pentru care se consideră complet disociați. Reacțiile care au loc sunt următoarele:



Ultimul echilibru poate fi caracterizat prin produsul ionic al apei:

$$[H^+][OH^-] = K_w.$$

Concentrația soluției în ioni de hidrogen $[H^+]$ va fi dată de protonii provenind atât din acid, cât și din apă:

$$[H^+] = [H^+]_{HA} + [H^+]_{H_2O}.$$

Dar cum pentru acid:

$$[H^+]_{HA} = [A^-]$$

și pentru apă:

$$[H^+]_{H_2O} = [OH^-],$$

ecuația de calcul a $[H^+]$ va fi:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-].$$

De aici se deduce principiul electroneutralității (bilanțul de sarcini): *concentrația echivalentă a tuturor cationilor din soluție este egală cu cea a anionilor.*

Acidul fiind tare, ionizarea este considerată completă, astfel:

$$[A^-] = C_a,$$

iar:

$$[OH^-] = K_w / [H^+].$$

Înlocuind aceste valori obținem ecuațiile:

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]},$$

respectiv:

$$[H^+]^2 - C_a [H^+] - K_w = 0.$$

Deoarece soluția este acidă $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \ll 10^{-7}$, termenul $\frac{K_w}{[H^+]}$ se poate neglija față de C_a , dacă acesta nu are valoare prea mică ($C_a > 10^{-6}$ mol/L). Relația de calcul devine:

$$[H^+] = C_a.$$

Din aceasta se poate calcula pH-ul:

$$pH = pC_a.$$

Dacă $C_a \leq 10^{-6}$ mol/L pentru calcule se utilizează ecuațiile:

$$[H^+] = C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

respectiv:

$$[H^+]^2 - C_a [H^+] - K_w = 0;$$

$$[H^+] = \frac{C_a}{2} \pm \sqrt{\frac{C_a^2}{4} + K_w}.$$

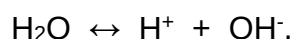
Exemplu: Care este $[H^+]$, respectiv pH-ul unei soluții de HCl de $C_a = 0.01$ mol/L?

Rezolvare: $[H^+] = C_a = 0,01 = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L.

$$pH = -\log [H^+] = -\lg 1 \cdot 10^{-2} = 2 - \log 1 = 2 - 0 = 2.$$

6.6.2.2. Calcularea pH-ului pentru soluții de baze tari monoacide

Pentru calcule luăm cazul unei baze tari monoacide, cu formula moleculară BOH. În soluții diluate bazele tari disociază în proporție de peste 90 %, motiv pentru care se consideră complet disociate. Reacțiile care au loc sunt următoarele:



Echilibrul poate fi caracterizat prin produsul ionic al apei:

$$[H^+][OH^-] = K_w.$$

Concentrația soluției în ioni de hidroxil $[OH^-]$ va fi dată de ionii proveniți atât din bază, cât și din apă:

$$[OH^-] = [OH^-]_{BOH} + [OH^-]_{H_2O}.$$

Dar cum pentru bază:

$$[OH^-]_{BOH} = [B^+]$$

și pentru apă:

$$[OH^-]_{H_2O} = [H^+],$$

ecuația de calcul a $[OH^-]$ va fi:

$$[OH^-] = [B^+] + [H^+].$$

De aici se deduce principiul electroneutralității (bilanțul de sarcini): *concentrația echivalentă a tuturor cationilor din soluție este egală cu cea a anionilor.*

Baza fiind tare, ionizarea este considerată completă, astfel:

$$[B^+] = C_b,$$

iar:

$$[H^+] = K_w / [OH^-].$$

Înlocuind aceste valori obținem ecuațiile:

$$[OH^-] = C_b + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

respectiv:

$$[OH^-]^2 - C_b [OH^-] - K_w = 0.$$

Deoarece soluția este bazică $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} < 10^{-7}$, termenul $\frac{K_w}{[OH^-]}$ se poate neglija față de C_b , dacă acesta nu are valoare prea mică ($C_b > 10^{-6}$ mol/L). Relația de calcul devine:

$$[OH^-] = C_b;$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w}{C_b}.$$

Din aceasta se poate calcula pOH-ul:

$$pOH = pC_b;$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - pC_b.$$

Dacă $C_b \leq 10^{-6}$ mol/L pentru calcule se utilizează ecuațiile:

$$[OH^-] = C_b + \frac{K_w}{[OH^-]}$$

respectiv:

$$[\text{HO}^-]^2 - C_b [\text{HO}^-] - K_w = 0;$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{C_b}{2} \pm \sqrt{\frac{C_b^2}{4} + K_w}.$$

Exemplu: Să se calculeze $[\text{H}^+]$, pOH și pH-ul unei soluții de NaOH cu $C_b = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Conform principiului electroneutralității:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+]$$

Considerând că NaOH este un electrolit tare, $[\text{Na}^+] = C_b$, avem:

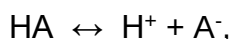
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + C_b.$$

Soluția fiind alcalină și C_b fiind mai mare de 10^{-6} mol/L se poate scrie $[\text{OH}^-] = C_b$, deci $[\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L; pOH = 3, pH = 14 – 3 = 11 și $[\text{H}^+] = 10^{-11}$ mol/L.

6.6.2.3. Calcularea pH-ului pentru soluții de acizi slabi monobazici

Vom considera cazul acizilor slabi monobazici cu formula moleculară HA:

Echilibrul de disociere a acidului va fi de forma:



iar constanta de echilibru:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]_{\text{nedisociat}}}$$

Din principiul electroneutralității:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-].$$

Din bilanțul de masă:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = C_a;$$

$$[\text{HA}]_{\text{nedisociat}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a};$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{A}^-] + K_w / [\text{H}^+];$$

$$[\text{A}^-] = C_a - [\text{HA}] = C_a - \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a};$$

$$[\text{A}^-] + \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_a} = C_a;$$

$$K_a [\text{A}^-] + [\text{H}^+][\text{A}^-] = K_a C_a;$$

$$[\text{A}^-] = \frac{K_a C_a}{K_a + [\text{H}^+]}.$$

Cunoscând pH-ul, cu ajutorul acestei formule se poate calcula $[A^-]$ la pH-ul dat.

Înlocuind se obține ecuația:

$$[H^+] = \frac{K_a C_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]},$$

respectiv:

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 - (K_a C_a + K_w) [H^+] - K_a K_w = 0$$

Această ecuație reprezintă rezolvarea exactă a problemei.

Putem face următoarele aproximări:

a) Deoarece soluția este acidă $[OH^-] \ll [H^+]$:

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \approx [A^-],$$

$$[A^-] = [H^+] = \frac{K_a C_a}{K_a + [H^+]},$$

$$[H^+]^2 = K_a (C_a - [H^+])$$

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a C_a}$$

de unde: $[H^+] = \sqrt{K_a (C_a - [H^+])}$, respectiv:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+]}{[H^+]} = K_a \left(\frac{C_a}{[H^+]} - 1 \right)$$

sau: $[H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_a = 0$

b) Dacă concentrația acidului nu este foarte mică, astfel încât $C_a \gg [H^+]$:

$$[H^+] = \sqrt{K_a (C_a - [H^+])} = \sqrt{K_a C_a}$$

În general $[H^+]$ se calculează mai întâi cu ajutorul acestei ecuației. Dacă aproximarea b) nu se poate aplica, $[H^+]$ se calculează cu ecuațiile anterioare urmând metoda aproximărilor succesive.

Exemplu:

Care este $[H^+]$ în soluția unui acid de concentrație $C_a = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, având $K_a = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L?

Rezolvare:

Prima aproximare: $[H^+]_1 = \sqrt{10^{-3} \cdot 10^{-5}} = 10^{-4}$ mol/L.

A doua aproximare: $[H^+]_2 = \sqrt{10^{-5}(10^{-3} - 10^{-4})} = 9,48 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

A treia aproximare: $[H^+]_3 = 9,51 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

A patra aproximare: $[H^+]_4 = 9,51 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Relația explicită între C_a și $[H^+]$ se obține rezolvând ecuația:

$$C_a = \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right) \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)$$

Putem face următoarele generalizări privind soluțiile de acizi slabi monovalenți:

a) Dacă C_a este mai mică de 10^{-7} mol/L, în acest caz, ionii de hidrogen provin în cea mai mare parte din disocierea apei și nu din acid. În aceste soluții diluate atât $[HA]$ cât și $[A^-]$ sunt neglijabile față de $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/L.

b) Dacă $C_a > 10^{-7}$ mol/L soluția este acidă și $[H^+]$ e mult mai mare decât $[OH^-]$. Contribuția acidului la creșterea acidității soluției la o anumită concentrație crește cu creșterea tăriei acidului.

c) Dacă C_a este mai mic decât K_a , acidul se află disociat în soluție, și $[HA]$ în general este neglijabilă față de $[A^-]$.

d) Dacă C_a este mai mare în comparație cu K_a , acidul nu este disociat și atunci $[A^-]$ se poate neglija față de $[HA]$.

Aceste concluzii permit aplicarea unor aproximări în calcule, ele nu trebuiesc aplicate însă mecanic deoarece nu sunt în general valabile.

6.6.2.4. Calcularea pH-ului pentru soluții de baze slabe monoacide

Vom considera cazul bazelor slabe monoacide cu formula moleculară BOH:

Echilibrul de disociere a bazei va fi de forma:



iar constanta de echilibru:

$$K_b = \frac{[B^+][HO^-]}{[BOH]}$$

Din principiul electroneutralității:

$$[HO^-] = [B^+] + [H^+].$$

Din bilanțul de masă:

$$[BOH] + [B^+] = C_b;$$

$$[BOH] = \frac{[B^+][HO^-]}{K_b};$$

$$[HO^-] = [B^+] + [H^+] = [B^+] + K_w / [HO^-];$$

$$[B^+] = C_b - [BOH] = C_b - \frac{[B^+][HO^-]}{K_b};$$

$$[B^+] - \frac{[B^+][HO^-]}{K_b} = C_b ;$$

$$K_b[B^+] - [B^+][HO^-] = K_b C_b ;$$

$$[B^+] = \frac{K_b C_b}{K_b + [HO^-]} .$$

Cunoscând pOH-ul, cu ajutorul acestei formule se poate calcula $[B^+]$ la pOH-ul dat.

Înlocuind se obține ecuația:

$$[HO^-] = \frac{K_b C_b}{K_b + [HO^-]} + \frac{K_w}{[HO^-]} ,$$

respectiv:

$$[HO^-]^3 + K_b [HO^-]^2 - (K_b C_b + K_w) [HO^-] - K_b K_w = 0$$

Această ecuație reprezintă rezolvarea exactă a problemei.

Putem face următoarele aproximări:

a) Deoarece soluția este bazică $[H^+] \ll [HO^-]$:

$$[OH^-] = [B^+] + [H^+] \approx [B^+] ,$$

$$[B^+] = [HO^-] = \frac{K_b C_b}{K_b + [HO^-]} ,$$

$$[HO^-]^2 = K_b (C_b - [HO^-])$$

$$[HO^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b C_b}$$

de unde:

$$[HO^-] = \sqrt{K_b (C_b - [HO^-])} ,$$

respectiv:

$$[HO^-] = K_b \frac{C_b - [HO^-]}{[HO^-]} = K_b \left(\frac{C_b}{[HO^-]} - 1 \right)$$

sau:

$$[HO^-]^2 + K_b [HO^-] - K_b C_b = 0$$

b) Dacă concentrația bazei nu este foarte mică, astfel încât $C_b \gg [HO^-]$:

$$[HO^-] = \sqrt{K_b (C_b - [HO^-])} = \sqrt{K_b C_b}$$

În general $[HO^-]$ se calculează mai întâi cu ajutorul acestei ecuației. Dacă aproximarea b) nu se poate aplica, $[HO^-]$ se calculează cu ecuațiile anterioare urmând metoda aproximărilor succesive.

Pentru calcularea pH-ului și a $[H^+]$ se utilizează relațiile:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[HO^-]}$$

respectiv:

$$pH = 14 - pOH.$$

Exemplu: Care este $[HO^-]$ și $[H^+]$ în soluția unei baze de concentrație $C_b = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L, având $K_b = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L?

Rezolvare:

Prima aproximare: $[HO^-]_1 = \sqrt{10^{-3} \cdot 10^{-5}} = 10^{-4}$ mol/L; $[H^+] = 10^{-10}$ mol/L.

A doua aproximare: $[HO^-]_2 = \sqrt{10^{-5}(10^{-3} - 10^{-4})} = 9,48 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $[H^+] = 1,054 \cdot 10^{-10}$ mol/L.

A treia aproximare: $[HO^-]_3 = 9,51 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $[H^+] = 1,051 \cdot 10^{-10}$ mol/L.

A patra aproximare: $[HO^-]_4 = 9,51 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $[H^+] = 1,051 \cdot 10^{-10}$ mol/L.

Relația explicită între C_b și $[HO^-]$ se obține rezolvând ecuația:

$$C_b = \left(1 + \frac{[HO^-]}{K_b}\right) \left([HO^-] - \frac{K_w}{[HO^-]}\right)$$

Putem face următoarele generalizări privind soluțiile de baze slabe monovalente:

- Dacă C_b este mai mică de 10^{-7} mol/L, în acest caz, ionii de hidroxil provin în cea mai mare parte din disocierea apei și nu din bază. În aceste soluții diluate atât $[BOH]$ cât și $[B^+]$ sunt neglijabile față de $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ mol/L.
- Dacă $C_b > 10^{-7}$ mol/L soluția este bazică și $[HO^-]$ este mult mai mare decât $[H^+]$. Contribuția bazei la creșterea bazicității soluției la o anumită concentrație crește cu creșterea tăriei bazei.
- Dacă C_b este mai mic decât K_b , baza se află disociată în soluție, și $[BOH]$ în general este neglijabilă față de $[B^+]$.
- Dacă C_b este mai mare în comparație cu K_b , baza nu este disociată și atunci $[B^+]$ se poate neglija față de $[BOH]$.

Aceste concluzii permit aplicarea unor aproximări în calcule, ele nu trebuie aplicate însă mecanic deoarece nu sunt în general valabile.

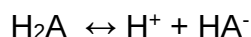
6.6.2.5. Calcularea pH-ului pentru soluții de acizi polibazici

Atunci când în molecula unui acid se găsesc un număr de protoni (n) mai mare de sau egal cu doi acizii se numesc **acizi polibazici**. Îndepărtarea fiecărui proton din molecula acidului constituie un echilibru separat.

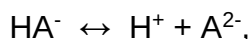
Există deci un număr de echilibre și constante de echilibru ($K_1, K_2, \dots, K_n$) egal cu numărul atomilor de hidrogen din molecula acidului, capabil să se disocieze în trepte.

În funcție de structura moleculei K_2 poate să fie mult mai mic decât K_1 (de exemplu H_2S, H_3PO_4) sau să fie aproape egal cu aceasta (acidul tartric).

Pentru un acid bibazic, H_2A , echilibrele de disociere vor fi:



și



caracterizate prin constantele de disociere:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]};$$

respectiv:

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}.$$

Bilanțul de masă este:

$$C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}],$$

iar cel al sarcinilor (principiul electroneutralității):

$$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-].$$

A^{2-} fiind bivalent, la o concentrație dată reprezintă doi echivalenți de sarcină, de aceea s-a luat de două ori.

Înlocuind valorile concentrațiilor respective se obține ecuația:

$$C_a = \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} + [HA^-] + \frac{[HA^-]}{[H^+]} K_2 = [HA^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right),$$

respectiv:

$$[H^+] - [OH^-] = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = [HA^-] + 2[HA^{2-}].$$

Mai departe se obține ecuația:

$$[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} = [HA^-] \left(1 + \frac{2K_2}{[H^+]} \right)$$

Împărțind ecuația de calcul a lui C_a cu ultima ecuație se obține ecuația care reprezintă rezolvarea exactă a problemei:

$$[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + (K_1K_2 - K_w - K_1C_a)[H^+]^2 - (K_1K_w + 2K_1K_2C_a)[H^+] - K_1K_2K_w = 0$$

Aproximări:

a) Dacă $K_1 \gg K_2$ se neglijează cea de-a doua treaptă de disociere și problema se reduce la problema unui acid monobazic cu $K_a = K_1$. Acesta este cazul cel mai des întâlnit.

Dacă $K_1 \gg K_w$ se neglijează și protonii proveniți din apă și în acest caz:

$$[HA^-] = [H^+],$$

iar după înlocuire:

$$[A^{2-}] = K_2.$$

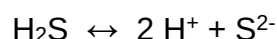
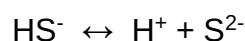
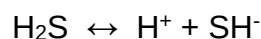
Ultimele ecuații permit calcularea aproximativă a concentrației celor două forme disociate ale acidului.

Exemplu: Să se calculeze $[H^+]$ a unei soluții saturate de H_2S în apă, cunoscând $C_a = 0,1 \text{ mol/L}$. $K_1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ și $K_2 = 1 \cdot 10^{-15} \text{ mol/L}$.

Admițând aproximările menționate mai sus:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 C_a} = \sqrt{10^{-7} \cdot 10^{-1}} = 10^{-4} \text{ mol/L}.$$

Observații: Prin combinare a expresiilor de echilibru parțiale, în cazul nostru avem:



Astfel se poate calcula concentrația unei specii în funcție de altă specie, de exemplu $[S^{2-}]$ în funcție de pH:

$$[H^+] = 2 [S^{2-}].$$

Verificarea aproximării făcute:

$$[H^+]_1 = \sqrt{K_1 C_a}$$

$$[H^+] = \alpha_1^H C_a + 2 \alpha_0^H C_a + \frac{K_w}{[H^+]}$$

considerând ecuațiile:

$$\alpha_1^H = \frac{[HA^-]}{C_a} = \frac{\frac{K_1[H_2A]}{[H^+]}}{C_s} = \frac{K_1[H_2A]}{C_s[H^+]} = \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2};$$

$$\alpha_0^H = \frac{[A^{2-}]}{C_a} = \frac{\frac{K_2[HA^-]}{[H^+]}}{C_a} = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}.$$

Se introduc valorile lui $\alpha_1^H C_a$ și $\alpha_0^H C_a$ când se obține:

$$[H^+] = \frac{K_1 C_a [H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} + \frac{2K_1K_2 C_a}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

În această ecuație se introduce $[H^+]_1$ calculat interior.

b) O altă aproximare, mai puțin riguroasă pornește de la ecuația:

$$[H^+] = [HA^-] + 2 [A^{2-}] + [OH^-]$$

și ține cont de ecuațiile:

$$[H^+] = 2 [S^{2-}],$$

$$[H^+]_1 = \sqrt{K_1 C_a},$$

se obține:

$$[H^+]_2 = [H^+] + 2 K_2 + \frac{K_w}{[H^+]_1}.$$

c) Dacă cea de-a doua treaptă de disociere nu se poate neglija ($K_1 \sim K_2$) doar disocierea apei ($K_1 \gg K_w$) (acidul tartric) atunci ecuația de calcul este:

$$[H^+] = [HA^-] \left(1 + \frac{2 K_2}{[H^+]} \right)$$

Împărțind cu această ecuație expresia:

$$C_a = \frac{[H^+][HA^-]}{K_1} + [HA^-] + \frac{[HA^-]}{[H^+]} K_2 = [HA^-] \left(1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} \right),$$

se obține:

$$[H^+]^3 + K_1 [H^+]^2 + (K_1 K_2 - K_1 C_a) [H^+] - 2 K_1 K_2 C_a = 0$$

În cazul acizilor polibazici cu $n > 2$ se procedează în mod analog, calculele se efectuează ca și în cazul acizilor monobazici cu $K_a = K_1$.

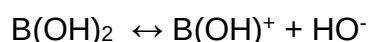
6.6.2.6. Calcularea pH-ului pentru soluții de baze poliacide

Atunci când în molecula unei baze se găsesc un număr de grupări hidroxil (n) mai mare de sau egal cu doi bazele se numesc **baze poliacide**. Îndepărtarea fiecărei grupări hidroxil din molecula bazei constituie un echilibru separat.

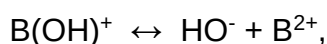
Există deci un număr de echilibre și constante de echilibru ($K_1, K_2, \dots, K_n$) egal cu numărul grupărilor hidroxil din molecula bazei, capabile să se disocieze în trepte.

În funcție de structura moleculei K_2 poate să fie mult mai mic decât K_1 sau să fie aproape egal cu acesta.

Pentru o bază biacidă, $B(OH)_2$, echilibrele de disociere vor fi:



și



caracterizate prin constantele de disociere:

$$K_1 = \frac{[B(OH)^+][HO^-]}{[B(OH)_2]},$$

respectiv:

$$K_2 = \frac{[\text{HO}^-][\text{B}^{2+}]}{[\text{B}(\text{OH})^+]}$$

Bilanțul de masă este:

$$C_a = [\text{B}(\text{OH})_2] + [\text{B}(\text{OH})^+] + [\text{B}^{2+}],$$

iar cel al sarcinilor (principiul electroneutralității):

$$[\text{OH}^-] = [\text{B}(\text{OH})^+] + 2 [\text{B}^{2+}] + [\text{H}^+].$$

B^{2+} fiind bivalent, la o concentrație dată reprezintă doi echivalenți de sarcină, de aceea s-a luat de două ori.

Înlocuind valorile concentrațiilor respective se obține ecuația:

$$C_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{B}(\text{OH})^+]}{K_1} + [\text{B}(\text{OH})^+] + \frac{[\text{B}(\text{OH})^+]}{[\text{HO}^-]} K_2 = [\text{B}(\text{OH})^+] \left(1 + \frac{[\text{HO}^-]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{HO}^-]} \right),$$

respectiv:

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{HO}^-] - \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} = [\text{B}(\text{OH})^+] + 2 [\text{B}^{2+}].$$

Mai departe se obține ecuația:

$$[\text{HO}^-] - \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} = [\text{B}(\text{OH})^+] \left(1 + \frac{2K_2}{[\text{HO}^-]} \right)$$

Împărțind ecuația de calcul a lui C_b cu ultima ecuație se obține ecuația care reprezintă rezolvarea exactă a problemei:

$$[\text{HO}^-]^4 + K_1[\text{HO}^-]^3 + (K_1K_2 - K_w - K_1C_b)[\text{HO}^-]^2 - (K_1K_w + 2K_1K_2C_b)[\text{HO}^-] - K_1K_2K_w = 0$$

$[\text{H}^+]$ și pH-ul se calculează apoi cu ajutorul relațiilor:

$$[\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{HO}^-]},$$

respectiv

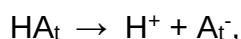
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

6.6.2.7. Amestecuri de acizi tari și acizi slabi

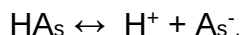
Pentru un amestec format din doi acizi monobazici:

- acidul tare HA_t în concentrație C_t ,
- acidul slab HA_s cu constanta K_a în concentrație C_s .

În soluție, acidul tare poate fi considerat total disociat:



Iar acidul slab parțial disociat:



Apa se consideră și parțial disociată:



Soluția va conține următoarele specii: H^+ , OH^- , At^- , As^- și HA_s în concentrații de echilibru.

La echilibru:

$$[\text{H}^+] = [\text{At}^-] + [\text{As}^-] + [\text{OH}^-].$$

Pentru acidul tare:

$$C_t = [\text{At}^-].$$

Pentru acidul slab:

$$C_s = [\text{HA}_s] + [\text{As}^-].$$

În final obținem:

$$[\text{H}^+] = C_t + \frac{K_a C_s}{K_a + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Prin efectuarea calculelor obținem:

$$[\text{H}^+]^3 + (K_a - C_t)[\text{H}^+]^2 - \{K_a(C_t + C_s) + K_w\}[\text{H}^+] - K_a K_w = 0$$

Soluția fiind acidă, termenul $\frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ se poate neglija obținând o expresie de gradul

doi:

$$[\text{H}^+]^2 + (K_a - C_t)[\text{H}^+] - K_a(C_t + C_s) = 0$$

De obicei într-o primă aproximare: $[\text{H}^+]_1 = C_t$.

Exemplu: Să se calculeze concentrațiile de echilibru ale speciilor dintr-un amestec de HCl, $C_t = 0,1 \text{ mol/L}$ și H_2S , $C_s = 10^{-2} \text{ mol/L}$. (Se va neglija cea de-a doua treaptă de disociere a hidrogenului sulfurat) $K_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-7}$.

Rezolvare: Se rezolvă prin metoda aproximărilor succesive.

Prima aproximare:

$$[\text{H}^+]_1 = C_t = 10^{-1} \text{ iongram/L.}$$

A doua aproximare:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_2 &= C_t + \frac{K_a C_s}{K_a + [\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = 10^{-1} + \frac{10^{-7} \cdot 10^{-2}}{10^{-7} + 10^{-1}} + \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = \\ &= 10^{-1} + \frac{10^{-9}}{10^{-1}} + 10^{-13} \cong 10^{-1} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

De aici obținem:

$$[\text{At}^-] = [\text{Cl}^-] = 10^{-1} \text{ iongram/L,}$$

$$[\text{As}^-] = [\text{HS}^-] + 10^{-8} \text{ iongram/L,}$$

respectiv,

$$[\text{OH}^-] = 10^{-13} \text{ iongram/L.}$$

Pentru acidul slab nedisociat, HA_s , se poate face calculul:

$$[\text{HA}_s] = [\text{H}_2\text{S}] = C_s - [\text{HS}^-] = 10^{-2} - 10^{-8} \approx 10^{-2} \text{ iongram/L.}$$

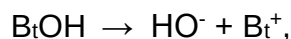
Se poate observa că în prezența acidului tare disocierea acidului slab a fost aproape complet retrogradată.

6.6.2.8. Amestecuri de baze tari și baze slabe

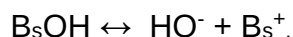
Pentru un amestec format din două baze monoacide:

- baza tare B_tOH în concentrație C_t ,
- baza slabă B_sOH cu constanta K_b în concentrație C_s .

În soluție, baza tare poate fi considerată total disociată:



Iar baza slabă parțial disociată:



Apa se consideră și parțial disociată:



Soluția va conține următoarele specii: H^+ , OH^- , B_t^+ , B_s^+ și B_sOH în concentrații de echilibru.

La echilibru:

$$[\text{OH}^-] = [\text{B}_t^+] + [\text{B}_s^+] + [\text{H}^+].$$

Pentru baza tare:

$$C_t = [\text{B}_t^+].$$

Pentru baza slabă:

$$C_s = [\text{B}_s\text{OH}] + [\text{B}_s^+].$$

În final obținem:

$$[\text{HO}^-] = C_t + \frac{K_b C_s}{K_b + [\text{HO}^-]} + \frac{K_w}{[\text{HO}^-]}.$$

Prin efectuarea calculelor obținem:

$$[\text{HO}^-]^3 + (K_b - C_t) [\text{HO}^-]^2 - \{K_b(C_t + C_s) + K_w\} [\text{HO}^-] - K_b K_w = 0$$

Soluția fiind bazică, termenul $\frac{K_w}{[\text{HO}^-]}$ se poate neglija obținând o expresie de gradul

doi:

$$[\text{HO}^-]^2 + (K_b - C_t) [\text{HO}^-] - K_b(C_t + C_s) = 0$$

De obicei într-o primă aproximare: $[\text{HO}^-]_1 = C_t$.

Exemplu: Să se calculeze concentrațiile de echilibru ale speciilor dintr-un amestec de NaOH, $C_t = 0,1 \text{ mol/L}$ și amoniac, $C_s = 10^{-2} \text{ mol/L}$. $K_{\text{NH}_3} = 10^{-5}$.

Rezolvare:

$$[\text{HO}^-]_1 = C_t = 10^{-1} \text{ iongram/L.}$$

A doua aproximare:

$$\begin{aligned} [\text{HO}^-]_2 &= C_t + \frac{K_b C_s}{K_b + [\text{HO}^-]} + \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} = 10^{-1} + \frac{10^{-5} \cdot 10^{-2}}{10^{-5} + 10^{-1}} + \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = \\ &= 10^{-1} + \frac{10^{-7}}{10^{-1}} + 10^{-13} \cong 10^{-1} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

De aici obținem:

$$[\text{B}_t^+] = [\text{Na}^+] = 10^{-1} \text{ iongram/L,}$$

$$[\text{B}_s^+] = [\text{NH}_4^+] = 10^{-6} \text{ iongram/L,}$$

respectiv,

$$[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ iongram/L.}$$

Pentru baza slabă nedisociată, B_sOH se poate face calculul:

$$[\text{B}_s\text{OH}] = [\text{NH}_4\text{OH}] = C_s - [\text{NH}_4^+] = 10^{-2} - 10^{-6} \approx 10^{-2} \text{ iongram/L.}$$

Se poate observa că în prezența bazei tari disocierea bazei slabe a fost aproape complet retrogradată.

6.7. ECHILIBRE PROTOLITICE ÎN SOLUȚII DE SĂRURI. HIDROLIZA SĂRURILOR

La dizolvarea sărurilor în apă au loc două categorii de procese:

- procese primare care constau în disocierea sării în ionii componenți;
- procese secundare care are loc doar în unele cazuri, când ionii ajunși în soluție, reacționează cu apa, stabilindu-se echilibre caracteristice cu participarea protonilor sau a ionilor de hidroxil din apă.

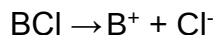
Procesele secundare când au loc poartă denumirea de *hidroliză* și se datorează formării unui acid slab sau a unei baze slabe în funcție de tăria acidului sau a bazei care formează sarea.

Hidroliza are loc în cazul sărurilor provenite de la acizi slabi sau baze slabi. Sărurile acizilor tari cu baze tari disociază în soluție, fără să dea hidroliză. Vom trata în continuare diferențiat echilibrele care au loc în soluțiile sărurilor.

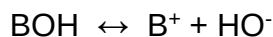
6.7.1. SĂRURILE ACIZILOR TARI CU BAZE SLABE

Considerăm o sare de forma BCl, în care anionul Cl⁻ provine de la HCl, care este un acid tare, iar ionul metalic aparține unei baze slabe.

Echilibrele care au loc în soluție sunt:



Pentru baza slabă BOH avem:



$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]}$$

Cationul provenit de la baza slabă va reacționa cu apa:



Constanta de echilibru va fi:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{BOH}]}{[\text{B}^+][\text{H}_2\text{O}]},$$

deoarece concentrația apei se poate considera constantă, ea poate fi introdusă în constanta de echilibru, aceasta din urmă devenind constantă de hidroliză:

$$K_c[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+][\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = K_h$$

Înmulțind și numitorul și numărătorul cu [OH⁻] se obține:

$$K_h = \frac{[\text{BOH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+][\text{OH}^-]} \cdot [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_b}$$

Din bilanțul de masă se obține:

$$C_s = [\text{B}^+] + [\text{BOH}],$$

Iar din principiul electroneutralității:

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

Din disocierea apei:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Considerând faptul că sarea este un electrolit tare, atunci:

$$[\text{Cl}^-] = C_s.$$

Înlocuind în relația:

$$[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-]$$

se obține:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + C_s - [B^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + [BOH].$$

și

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{[BOH][H^+]}{C_s - [BOH]}$$

Eliminând $[BOH]$ se obține expresia care reprezintă rezolvarea exactă a problemei:

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{C_s - [BOH]} \Rightarrow K_h C_s - K_h [BOH] = [BOH][H^+] \Rightarrow [BOH] = \frac{K_h C_s}{K_h + [H^+]}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_h C_s}{K_h + [H^+]}$$

Soluția fiind acidă, primul termen al ecuației, care reprezintă concentrația ionilor hidroxil, în majoritatea cazurilor se poate neglija.

În general $[H^+] \gg K_h$, astfel încât $[H^+] + K_h \approx [H^+]$ și deci:

$$[H^+] = \sqrt{K_h \cdot C_s}.$$

Considerând $K_h = \frac{K_w}{K_b}$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}}.$$

Când aproximațiile respective nu pot fi făcute se utilizează relația:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_h C_s}{K_h + [H^+]}$$

Exemplu: Să se calculeze constanta de hidroliza a sărurilor de amoniu cu acizi tari ($K_b = 10^{-5}$).

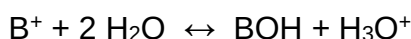
Rezolvare: $K_h = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$.

Exemplu: Să se calculeze pH-ul unei soluții de NH_4Cl de $C_s = 0,1$ mol/L.

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{10^{-5}}} = 10^{-5} \text{ iongram/L.}$$

$$pH = -\log 10^{-5} = 5.$$

În realitate reacția de hidroliză are loc conform ecuației:



6.7.1.1. Gradul de hidroliză (h)

Gradul de hidroliză (h) reprezintă cantitatea de sare transformată prin hidroliză în BOH, raportată la cantitatea inițială (C_s).

Cantitatea de sare hidrolizată se exprimă prin concentrația procentuală a unui produs al hidrolizei, în cazul nostru, $[BOH] = [H^+]$. Gradul de hidroliză va fi deci:

$$h = \frac{[H^+]}{C_s} \cdot 100$$

$$\text{Înlocuind în ecuație se obține: } h = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_h}{C_s}} = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_b C_s}}$$

Gradul de hidroliză depinde de:

- temperatură: crește cu creșterea temperaturii deoarece astfel crește disocierea apei (crește K_w),
- diluție: deoarece scade concentrația sării C_s ,
- tăria bazei: descrește cu tăria bazei slabe.

6.7.1.2. Deplasarea echilibrului de hidroliză

Dacă în soluția sării provenită de la o bază slabă (BOH) și un acid tare (HCl) BCl se adaugă un acid tare (HCl) de concentrație x atunci echilibrul se deplasează spre stânga, reacția de hidroliză retrogradând. În acest caz dacă notăm cu y concentrația acidului formată în urma hidrolizei obținem:

$$[H^+] = x + y,$$

$$pH = -\log(x + y)$$

Dacă concentrația sării este C_s , atunci:

$$K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]} = \frac{(x + y)y}{C_s},$$

Respectiv

$$y^2 + xy - C_s \frac{K_w}{K_b} = 0.$$

Dacă în soluția sării provenită de la o bază slabă (BOH) și un acid tare (HCl) BCl se adaugă bază tare (NaOH) de concentrație z, atunci vom avea:

$$[H^+] = [BOH] = y,$$

$$[BOH] = (z + y),$$

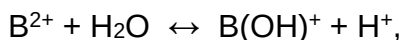
$$y(z + y)/C_s = K_w/K_b$$

Calcululele numerice arată că echilibrul de hidroliză se deplasează mult la adăugare de cantități mici de acid sau de bază.

6.7.2. HIDROLIZA SĂRURILOR BAZELOR POLIVALENTE

Hidroliza sărurilor bazelor polivalente are loc în trepte, similar cu disocierea treptată a bazei respective.

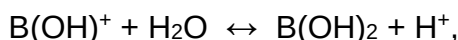
Pentru o bază bivalentă, hidroliza va avea loc în două trepte. În prima treaptă:



constanta de hidroliză este:

$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[H^+][B(OH)^+]}{[B^{2+}]}.$$

Pentru treapta a doua:



constanta de hidroliză este:

$$K_{h_2} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[H^+][B(OH)_2]}{[B(OH)^+]}$$

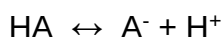
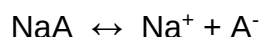
K_1 și K_2 reprezintă constantele de disociere ale bazei respective.

Ținând cont de faptul că $K_1 > K_2$, atunci și $K_{h_1} > K_{h_2}$ adică hidroliza în prima treaptă este mai semnificativă decât în treapta a doua, motiv pentru care de obicei în astfel de cazuri se ține cont doar de prima treaptă de hidroliză.

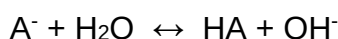
În cazul bazelor poliacide conținând cationi cu valență superioară lui 2 se procedează la fel, în general se consideră numai prima treaptă de hidroliză: $K_h = K_w/K_n$.

6.7.3. SĂRURILE ACIZILOR SLABI CU BAZE TARI

Considerăm cazul unei sări cu formula NaA, pentru care reacția de hidroliză se poate reda prin ecuațiile:



Respectiv,



Provenind de la o bază tare Na^+ este un acid slab care nu hidrolizează. Anionul provine de la un acid slab și deci hidrolizează, soluția devenind alcalină (hidroliză alcalină).



Constanta de echilibru este dată de relația:

$$K = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]}.$$

Deoarece concentrația apei se consideră practic constantă, aceasta se introduce în constanta de echilibru, obținându-se o nouă constantă, constanta de hidroliză.

$$K_h = K \cdot [H_2O] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Înmulțind cu $[H^+]$ atât numitorul cât și numărătorul și ținând cont de valoarea produsului ionic al apei și de constanta de aciditate, K_a , a acidului slab, HA, obținem expresia:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_a}$$

Rezolvarea exactă a problemei, este:

$$K_h = \frac{[HA][HO^-]}{C_s - [HA]} \Rightarrow K_h C_s - K_h [HA] = [HA][HO^-] \Rightarrow [HA] = \frac{K_h C_s}{K_h + [HO^-]}$$

$$[HO^-] = \frac{K_w}{[HO^-]} + C_s - [A^-] = \frac{K_w}{[HO^-]} + [HA]$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[OH^-]} + \frac{K_h C_s}{[OH^-] + K_h}.$$

Soluția fiind bazică, primul termen al ecuației, care reprezintă concentrația ionilor oxidril, în majoritatea cazurilor se poate neglija.

În general $[HO^-] \gg K_h$, astfel încât $[HO^-] + K_h \approx [HO^-]$ și deci:

$$[HO^-] = \sqrt{K_h \cdot C_s}.$$

Considerând $K_h = \frac{K_w}{K_a}$:

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}}.$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[HO^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w C_s}{K_b}}} = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_s}}$$

Când aproximările respective nu pot fi făcute se utilizează relația:

$$[HO^-] = \frac{K_w}{[HO^-]} + \frac{K_h C_s}{K_h + [HO^-]}.$$

6.7.3.1. Gradul de hidroliză (h)

Gradul de hidroliză (h) reprezintă cantitatea de sare transformată prin hidroliză în HA, raportată la cantitatea inițială (C_s).

Cantitatea de sare hidrolizată se exprimă prin concentrația procentuală a unui produs al hidrolizei, în cazul nostru, $[HA] = [HO^-]$. Gradul de hidroliză va fi:

$$h = \frac{[HO^-]}{C_s} \cdot 100$$

Înlocuind în ecuație se obține:

$$h = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_h}{C_s}} = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a C_s}}$$

Gradul de hidroliză depinde de:

- temperatură: crește cu creșterea temperaturii deoarece astfel crește disocierea apei (crește K_w),
- diluție: deoarece scade concentrația sării C_s ,
- tăria acidului: descrește cu tăria acidului slab.

Exemplu: Să se calculeze $[H^+]$ și gradul de hidroliză al unei soluții de acetat de sodiu 0,1 n. Se dă $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

$$K_h = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10} \text{ mol/L. ,}$$

$$[H^+]_1 = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1,32 \cdot 10^{-9} ,$$

$$h = \frac{[HO^-]}{C_s} \cdot 100 = \frac{10^{-14}}{1,32 \cdot 10^{-9} \cdot 0,1} \cdot 100 = 0,0075 \text{ \%}.$$

6.7.3.2. Deplasarea echilibrului de hidroliză

Dacă în soluția sării provenită de la un acid slab (HA) și o bază tare (NaOH) NaA se adaugă o bază tare (NaOH) de concentrație x atunci echilibrul se deplasează spre stânga, reacția de hidroliză retrogradând.

În acest caz dacă notăm cu y concentrația bazei formată în urma hidrolizei obținem:

$$[HO^-] = x + y,$$

$$pOH = -\log (x + y)$$

Dacă concentrația sării este C_s , atunci:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HO}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{(x+y)y}{C_s},$$

respectiv

$$y^2 + xy - C_s \frac{K_w}{K_b} = 0.$$

Dacă în soluția sării provenită de la un acid slab (HA) și o bază tare (NaOH) NaA se adaugă un acid tare (HCl) de concentrație z , atunci vom avea:

$$[\text{HO}^-] = [\text{HA}] = y,$$

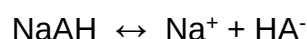
$$[\text{HA}] = (z + y),$$

$$y(z + y)/C_s = K_w/K_b$$

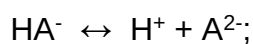
Calcululele numerice arată că echilibrul de hidroliză se deplasează mult la adăugare de cantități mici de acid sau de bază.

6.7.4. HIDROLIZA SĂRURILOR ACIDE ALE ACIZILOR SLABI

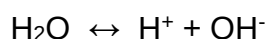
Considerăm sarea NaHA, sare a acidului slab bibazic, H_2A , cu o bază tare, NaOH. În soluție ea este un electrolit tare disociat complet:



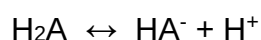
Vom ține cont de celelalte echilibre din soluție:



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]};$$



$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$



$$K_1 = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

Din bilanțul de masă obținem:

$$[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{A}].$$

De aici se obține:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_2[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_1},$$

iar apoi:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_2[HA^-] + K_w)}{K_1 + [HA^-]}}$$

Se pot aplica următoarele simplificări, de la caz la caz:

a) În soluții concentrate, $[HA^-] \approx C_s$ și atunci:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1(K_2C_s + K_w)}{K_1 + C_s}}$$

sau, ridicând la pătrat:

$$[H^+]^2 = \frac{K_1K_2C_s}{K_1 + C_s} + \frac{K_1K_w}{K_1 + C_s}$$

b) Dacă $K_2C_s \gg K_w$ se neglijează acest termen, și atunci:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1K_2C_s}{K_1 + C_s}}$$

c) Dacă $C_s \gg K_1$ se poate considera $K_1 + C_s \approx C_s$ și atunci:

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2 + \frac{K_1K_w}{C_s}}$$

După simplificarea din punctul c) aplicată în punctul b) se obține:

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2}$$

După această ultimă aproximare se observă că $[H^+]$ este independent de concentrație.

Pentru $K_1K_2 > K_w$ soluția este acidă. Dacă $K_1K_2 < K_w$ soluția este alcalină.

Atunci când nu se pot aplica aproximările a), b) sau c), pentru calculul $[H^+]$ se utilizează o formulă exactă:

$$[H^+] = [OH^-] + [A^{2-}] - [H_2A],$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1K_2C_s}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} - \frac{[H^+]^2C_s}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}.$$

Gradul de hidroliză se definește prin ecuația:

$$h = \frac{[H_2A]}{C_s} \cdot 100 = \alpha_2^H \cdot 100.$$

Înlocuind valoarea lui $[H_2A]$ se obține:

$$h = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2} \cdot 100.$$

Considerând aproximările a), b) și c) și ecuațiile:

$$[H^+]^2 = \frac{K_1 K_2 C_s}{K_1 + C_s} + \frac{K_1 K_w}{K_1 + C_s},$$

și

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2},$$

se obține:

$$h = \frac{K_1 K_2}{2 K_1 K_2 + K_1 \sqrt{K_1 K_2}} \cdot 100 = \frac{100}{2 + \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}} = \frac{100 \cdot \sqrt{K_2}}{2\sqrt{K_2} + \sqrt{K_1}}.$$

Dacă $K_1 \gg 4 K_2$ și deci $\sqrt{K_1} > 2 \cdot \sqrt{K_2}$, se obține:

$$h = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}.$$

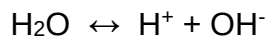
6.7.5. HIDROLIZA SĂRURILOR ACIZILOR SLABI CU BAZE SLABE

Să considerăm sarea BA care provine de la acidul slab HA și baza slabă BOH. În soluție au loc următoarele reacții:

- disocierea completă a sării:

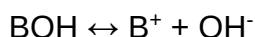


- disocierea apei:



$$K_w = [H^+] [OH^-]$$

- disocierea bazei slabe:



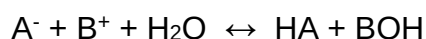
$$K_b = [B^+] [OH^-] / [BOH]$$

- disocierea acidului slab:



$$K_a = [H^+] [A^-] / [HA]$$

Constanta de hidroliză va fi:



$$K = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+][H_2O]}$$

Dacă se înmulțește și numitorul și numărătorul cu $[H^+][OH^-]$ se obține:

$$K [H_2O] = K_h = \frac{[HA][BOH][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+][B^+][OH^-]},$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a K_b}.$$

Bilanțul de masă pentru specia care conține B^+ :

$$C_s = [B^+] + [BOH],$$

Iar bilanțul de masă pentru speciile care conțin A^- :

$$C_s = [A^-] + [HA].$$

Bilanțul de masă pentru specii care conțin protoni respectiv ioni hidroxil este:

$$[H^+] + [HA] = [OH^-] + [BOH]$$

De aici prin înlocuire obținem:

$$[H^+] + \frac{[H^+][A^-]}{K_a} = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{[HO^-][B^+]}{K_b}.$$

Mai departe se obține:

$$[H^+]^2(K_a + [A^-]) = \frac{K_a K_w (K_b - [B^+])}{K_b}$$

Din această ecuație, ținând cont și de faptul că în general gradul de hidroliză este mic, deci $[B^+] = [A^-] = C_s$,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a (K_b + C_s)}{K_b (K_a + C_s)}}$$

Pentru soluții mai concentrate $C_s \gg K_a$ și $C_s \gg K_b$ astfel încât ecuația se poate aproxima prin:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}$$

După aceste aproximări se observă că $[H^+]$ nu depinde de concentrația sării ci doar de constantele de aciditate și de bazicitate ale acidului slab și respectiv ale bazei slabe.

Dacă $K_a = K_b$, $[H^+] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}$ iongram/L pentru întregul domeniu de concentrații.

În toate cazurile când aproximările făcute nu sunt valabile, calcularea lui $[H^+]$ se efectuează pe baza ecuației obținute după înlocuirea $[OH^-]$, $[BOH]$ și $[HA]$ prin intermediul lui $[H^+]$.

$$[H^+] = [OH^-] + [BOH] - [HA]$$

Se obține următoarea expresie:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_w C_s}{[H^+] K_b + K_w} - \frac{[H^+] C_s}{K_a + [H^+]}$$

Pentru soluții bazice pentru care $K_b > K_a$, gradul de hidroliză se calculează cu ecuațiile:

$$h = \frac{[\text{BOH}]}{C_s} \cdot 100 = \alpha_1^{\text{OH}} \cdot 100 .$$

Pentru soluții acide pentru care $K_a > K_b$, gradul de hidroliză se calculează cu ecuațiile:

$$h = \frac{[\text{HA}]}{C_s} \cdot 100 = \alpha_1^{\text{H}} \cdot 100 .$$

Prin înlocuirea $[\text{BOH}]$ și $[\text{HA}]$ se obține:

$$h = \frac{K_w}{[\text{H}^+] K_b + K_w} \cdot 100$$

$$h = \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} \cdot 100$$

Atunci când $K_b \gg K_w$, respectiv $[\text{H}^+] \gg K_a$, se obține următoarea relație simplă:

$$h = \frac{K_w}{K_b \sqrt{\frac{K_w K_a}{K_b}}} \cdot 100 = 100 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} = 100 \cdot \sqrt{K_h} .$$

Se observă că h este independent de C_s .

6.8. ECHILIBRE PROTOLITICE ÎN AMESTECURI DE ACID ȘI SARE SAU BAZĂ ȘI SARE

6.8.1. SOLUȚII TAMPON. GENERALITĂȚI

Dacă într-o soluție nu prea diluată se găsește un acid slab împreună cu sarea acestuia cu o bază tare, sau o bază slabă împreună cu sarea acestuia cu un acid tare, atunci aceste soluții capătă proprietăți speciale, opunându-se variațiilor bruște ale pH-ului în cazul adăugării unor cantități mici de acizi sau de baze.

Asemenea amestecuri se numesc amestecuri tampon sau soluții tampon simple.

Există și amestecurile tampon complexe. Acestea sunt formate din mai multe sisteme acido-bazice.

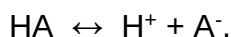
Proprietățile amestecurilor tampon de a menține pH-ul sistemelor chimice la o valoare aproximativ constantă au importanță deosebită în chimia analitică. Din acest motiv este necesară calcularea pH-ului care se realizează cu un anumit amestec tampon. Vom determina cum depinde această capacitate de tamponare de concentrația componentelor din amestec și cum putem realiza practic asemenea amestecuri.

6.8.2. CALCULAREA pH-ULUI UNUI AMESTEC TAMPON SIMPLU FORMAT DINTR-UN ACID SLAB ȘI BAZA LUI CONJUGATĂ

Un astfel de amestec este de forma $HA + NaA$.

În soluția unui asemenea amestec se vor găsi speciile: H^+ , OH^- , HA și A^- . Echilibrele care stabilesc sunt următoarele:

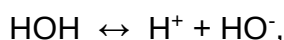
- disocierea acidului:



caracterizată prin egalitatea:

$$[H^+] [A^-] = K_a [HA]$$

- disocierea apei:



caracterizată prin egalitatea:

$$[H^+] [OH^-] = K_w$$

- bilanțul de masă pentru acid:

$$C_a = [HA] + [H^+]_{acid},$$

$$[H^+]_{acid} = [H^+] - [H^+]_{apa},$$

$$[H^+]_{apa} = [OH^-].$$

De aici se obține:

$$C_a = [HA] + [H^+] - [OH^-]$$

Pentru sarea conjugată:

$$C_s = [A^-]_{sare}.$$

Deoarece:

$$[A^-]_{sare} = [A^-] - [A^-]_{acid},$$

$$[A^-]_{acid} = [H^+]_{acid} = [H^+] - [OH^-],$$

$$C_s = [A^-] - [H^+] + [OH^-]$$

Înlocuind $[HA]$ din expresia $[H^+] [A^-] = K_a [HA]$ obținem ecuația denumită ecuația lui Bronsted:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_s + [H^+] - [OH^-]}.$$

Unde: C_a și C_s sunt concentrațiile totale ale acidului, respectiv a sării din amestec.

Ecuația reprezintă rezolvarea exactă a problemei.

Dar cum: $[OH^-] = K_w/[H^+]$ ecuația se poate aduce la forma:

$$[H^+](C_s [H^+] - K_w + [H^+]^2) = K_a (C_a [H^+] + K_w - [H^+]^2)$$

Ecuția este o ecuație de gradul trei față de $[H^+]$ și liniară față de concentrațiile analitice. Prin aproximări succesive prin exprimarea termenilor ecuației prin intermediul lui $[H^+]$ ecuația se poate reduce la o formă mai abordabilă:

$$C_s = K_a \left\{ \frac{C_a}{[H^+]} - \frac{K_w}{[H^+]^2} - 1 \right\} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]$$

Soluția poate să fie acidă sau bazică în funcție de concentrația acidului sau a sării.

a) Dacă soluția este acidă, $[H^+] \gg [OH^-]$, și atunci:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+]}{C_s + [H^+]};$$

b) Dacă soluția este alcalină, $[OH^-] \gg [H^+]$ și atunci:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a + [OH^-]}{C_s - [OH^-]};$$

c) Dacă amestecul nu este prea diluat, atunci $C_a + [OH^-] = C_a$ și $C_s - [OH^-] = C_s$, se obține ecuația lui Henderson:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_s},$$

respectiv:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_a}.$$

Din această relație rezultă că în cazul când $C_a = C_s$, atunci $[H^+] = K_a$.

Ecuția lui Henderson nu este valabilă când valoarea absolută a concentrațiilor este mică sau nu se pot neglija termenii: $[H^+]$ (acidul este prea tare) sau $[OH^-]$ (acidul este prea slab). De altfel din ecuația lui Henderson, în mod formal, rezultă că pH-ul unui tampon este independent de concentrație atâta timp cât raportul C_a/C_s se menține constant. Acest lucru nu poate fi adevărat întru-cât în cazul când $C_a = C_s = 0$, pH-ul este egal cu 7,00.

La utilizarea ecuației lui Henderson trebuie să cunoaștem deci limita sa de valabilitate în raport cu concentrațiile. Relația corespunzătoare se obține exprimând C_s :

$$C_s = \frac{\left(\frac{K_a}{[H^+]} + 1 \right) \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{\frac{K_a C_a}{[H^+]} - 1}$$

Amestecurile de acizi slabi cu sărurile lor cu baze tari tind să-și păstreze pH-ul la adăugare de acid sau bază.

Exemplu: Pentru 10 mL dintr-un amestec tampon simplu în compoziția căruia intră 10 mL CH_3COOH 1 mol/L ($K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}$) și 10 mL CH_3COONa 1 mol/L. pH-ul acestui amestec, conform formulei lui Henderson, este:

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a = \frac{1 \frac{10}{20}}{1 \frac{10}{20}} K_a = 1,82 \cdot 10^{-5}, \text{ pH} = 4,74.$$

a) Dacă adăugând acestui amestec 1 mL CH_3COOH , compoziția soluției va fi

$$C_a = (11/21) \cdot 1 \text{ mol/L} \text{ și } C_s = (11/21) \cdot 1 \text{ mol/L, astfel: } [H^+] = \frac{11}{21} K_a = 2,002 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L,}$$

iar $\text{pH} = 7,70$. Variația pH-ului este deci $\Delta\text{pH} = 4,74 - 4,70 = 0,04 \text{ pH}$. Dacă la aceeași cantitate de acid s-ar fi adăugat 10 mL apă distilată s-ar fi obținut o soluție de acid acetic $C_a \approx 0,1 \text{ mol/L}$ și astfel $[H^+]$ în soluție ar fi fost: $[H^+] = \sqrt{K_a C_a} = 1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 1,34 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2,88$, iar variația pH-ului era $\Delta\text{pH} = 7,00 - 2,88 = 4,12 \text{ pH}$.

b) Dacă adăugăm amestecului inițial un acid tare, anume 1 mL HCl 1 mol/L, acidul tare deplasează din acetat o cantitate echivalentă de acid acetic, compoziția amestecului devenind: $C_a = (11/21) \cdot 1 \text{ mol/L}$ și $C_s = (9/21) \cdot 1 \text{ mol/L}$, astfel:

$$[H^+] = \frac{11}{9} K_a = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L, iar } \text{pH} = 4,65.$$

Variația pH-ului este deci $\Delta\text{pH} = 4,74 - 4,65 = 0,09$.

Dacă acidul clorhidric l-am fi adăugat la 10 mL apă, pH-ul soluției ar fi fost 1,0 iar $\Delta\text{pH} = 7,00 - 1,00 = 6,00$ unități de pH.

c) Dacă adăugăm amestecului inițial 1 mL NaOH 1 mol/L, o cantitate echivalentă de acid din amestec se transformă în sare, astfel încât: $C_a = (9/21) \cdot 1 \text{ mol/L}$ și C_s

$$= (11/21) \cdot 1 \text{ mol/L, astfel: } [H^+] = \frac{9}{11} K_a = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L, iar } \text{pH} = 4,83; \Delta\text{pH} =$$

$$4,83 - 4,74 = 0,09.$$

Dacă bazei i-am fi adăugat apă, variația de pH, ca și în cazul acidului tare, ar fi fost de 6 unități. Efectul de tamponare este deci evident.

6.8.3. CALCULAREA pH-ULUI UNUI AMESTEC TAMPON SIMPLU FORMAT DINTR-O BAZĂ SLABĂ ȘI ACIDUL SĂU CONJUGAT

Un astfel de amestec este de forma $\text{BOH} + \text{BCl}$.

În soluția unui asemenea amestec se vor găsi speciile: H^+ , OH^- , BOH și B^+ .

Echilibrele care stabilesc sunt următoarele:

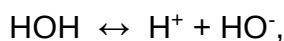
- disocierea bazei:



caracterizată prin egalitatea:

$$[\text{B}^+][\text{HO}^-] = K_b [\text{BOH}]$$

- disocierea apei:



caracterizată prin egalitatea:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

- bilanțul de masă pentru bază:

$$C_b = \text{BOH} + [\text{HO}^-]_{\text{bază}},$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{bază}} = [\text{HO}^-] - [\text{HO}^-]_{\text{apa}},$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{apa}} = [\text{H}^+].$$

De aici se obține:

$$C_b = [\text{BOH}] + [\text{HO}^-] - [\text{H}^+]$$

Pentru sarea conjugată:

$$C_s = [\text{B}^+]_{\text{sare}}.$$

Deoarece:

$$[\text{B}^+]_{\text{sare}} = [\text{B}^+] - [\text{B}^+]_{\text{bază}},$$

$$[\text{B}^+]_{\text{bază}} = [\text{HO}^-]_{\text{bază}} = [\text{HO}^-] - [\text{H}^+],$$

$$C_s = [\text{B}^+] - [\text{HO}^-] + [\text{H}^+]$$

Înlocuind $[\text{BOH}]$ din expresia $[\text{HO}^-][\text{B}^+] = K_b [\text{BOH}]$ obținem ecuația:

$$[\text{HO}^-] = K_b \frac{C_b - [\text{HO}^-] + [\text{H}^+]}{C_s + [\text{HO}^-] - [\text{H}^+]} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}.$$

Unde: C_b și C_s sunt concentrațiile totale ale bazei, respectiv a sării din amestec.

Ecuația reprezintă rezolvarea exactă a problemei.

Dar ecuația se poate aduce la forma:

$$[\text{HO}^-](C_s [\text{HO}^-] - K_w + [\text{HO}^-]^2) = K_b (C_b [\text{HO}^-] + K_w - [\text{HO}^-]^2)$$

Ecuația este o ecuație de gradul trei față de $[\text{HO}^-]$ și liniară față de concentrațiile analitice. Prin aproximări succesive prin exprimarea termenilor ecuației prin intermediul lui

$[\text{HO}^-]$ ecuația se poate reduce la o formă mai abordabilă:

$$C_s = K_b \left\{ \frac{C_b}{[\text{HO}^-]} - \frac{K_w}{[\text{HO}^-]^2} - 1 \right\} + \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} - [\text{HO}^-]$$

Soluția poate să fie acidă sau bazică în funcție de concentrația bazei sau a sării.

a. Dacă soluția este bazică, $[\text{HO}^-] \gg [\text{H}^+]$, și atunci:

$$[\text{HO}^-] = K_b \frac{C_b - [\text{HO}^-]}{C_s + [\text{HO}^-]};$$

b. Dacă soluția este acidă, $[\text{H}^+] \gg [\text{HO}^-]$ și atunci:

$$[\text{HO}^-] = K_b \frac{C_b + [\text{H}^+]}{C_s - [\text{H}^+]};$$

c. Dacă amestecul nu este prea diluat, atunci $C_b + [\text{H}^+] = C_b$ și $C_s - [\text{H}^+] = C_s$, se obține ecuația lui Henderson:

$$[\text{HO}^-] = K_b \frac{C_b}{C_s},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_w}{K_b \frac{C_b}{C_s}} = \frac{K_w C_s}{K_b C_b}$$

respectiv:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_s}{C_b},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \log \frac{C_b}{C_s}.$$

Din această relație rezultă că în cazul când $C_a = C_s$, atunci $[\text{HO}^-] = K_b$.

Ecuația lui Henderson nu este valabilă când valoarea absolută a concentrațiilor este mică sau nu se pot neglija termenii: $[\text{HO}^-]$ (baza este prea tare) sau $[\text{H}^+]$ (baza este prea slabă). De altfel din ecuația lui Henderson, în mod formal, rezultă că pH-ul unui tampon este independent de concentrație atâta timp cât raportul C_b/C_s se menține constant. Acest lucru nu poate fi adevărat întrucât în cazul când $C_b = C_s = 0$, pH-ul este egal cu 7,00.

La utilizarea ecuației lui Henderson trebuie să cunoaștem deci limita sa de valabilitate în raport cu concentrațiile. Relația corespunzătoare se obține exprimând C_s :

$$C_s = \frac{\left(\frac{K_b}{[\text{HO}^-]} + 1 \right) \left([\text{HO}^-] - \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} \right)}{\frac{K_b C_b}{[\text{HO}^-]} - 1}$$

Amestecurile de baze slabe cu sărurile lor cu acizi tari tind să-și păstreze pH-ul la adăugare de acid sau bază.

6.8.4. CAPACITATE DE TAMPONARE, INDICE DE TAMPONARE

Vom încerca să calculăm capacitatea de tamponare a amestecurilor tampon și dependența acesteia de raportul componentelor din amestec (acid slab : sare sau bază slabă : sare).

În calculele efectuate vom considera o serie de amestecuri tampon preparate din amestecarea a C_a echivalent-gram de acid slab cu diferite cantități de bază tare (b echivalent-gram) astfel încât $b < C_a$.

Concentrația acidului liber din amestec este $C_a - b$, iar a sării formate $C_s = b$ atunci:

$$[H^+] = \frac{C_a}{C_s} K_a = \frac{C_a - b}{b} K_a,$$

respectiv

$$pH = -\log(C_a - b) + \log b + pK_a$$

La adăugare de acid sau bază, variația pH-ului acestui amestec este mică, adică derivata are valoare mică:

$$\frac{d pH}{d b} = \frac{0,4343 \cdot C_a}{b(C_a - b)}$$

Van Slyke (1922) a definit capacitatea de tamponare ca fiind inversul acestei fracții:

$$\beta = \frac{d b}{d pH}$$

β se definește ca fiind *indicele de tamponare* al soluției. Unitatea de măsură a acestuia este mol/L (dimensiunea lui b), deoarece pH-ul este o mărime adimensională.

Pentru un amestec tampon preparat prin amestecarea a C_b echivalenți-gram de bază slabă cu „a” echivalenți-gram de acid tare ($a < C_b$) indicele de tamponare ar avea semn negativ - variația de pH este de sens invers:

$$\beta = -\frac{d a}{d pH}$$

În ambele cazuri β este un număr pozitiv.

Din cele două ecuații obținem:

$$\beta = 2,303 \frac{b(C_a - b)}{C_a} = \frac{2,303}{C_a} (C_a \cdot b - b^2)$$

Indicele de tamponare reprezintă numărul de echivalenți de bază sau de acid adăugați unui litru de soluție tampon, raportat la variația de pH observată.

Indicele de tamponare va fi egal cu unitatea ($\beta = 1$) atunci când un litru de soluție tampon își schimbă pH-ul cu o unitate, la adăugarea unui echivalent-gram de acid sau de bază.

Capacitatea de tamponare depinde de concentrația acidului și a sării din amestec, ea va fi maximă, la un anumit raport al C_a/C_s . Raportul optim se obține punând condiția de maxim ecuației de mai sus, adică $d^2\beta / db^2 < 0$. Atunci:

$$\frac{d\beta}{db} = \frac{2,303}{C_a}(C_a - 2b)$$

și

$$\frac{d^2\beta}{db^2} = -2 \frac{2,303}{C_a} < 0.$$

Funcția va avea valoarea maximă pentru $C_a - 2b = 0$, adică pentru $b = \frac{C_a}{2}$.

Deoarece la acest raport în amestec $C_a = C_s$, amestecul va avea capacitate tampon maximă când: $C_a = C_s$.

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_s},$$

La acest raport, vom avea: $[H^+] = K_a$, respectiv $pH = pK_a$.

În mod similar, pentru amestecurile de baze slabe și sărurile lor cu acizi tari, capacitatea maximă de tamponare va fi pentru: $C_b = C_s$. Din relația:

$$[HO^-] = K_b \frac{C_b}{C_s},$$

se obține egalitatea: $[HO^-] = K_b$, respectiv $pOH = pK_b$. Pentru concentrația ionilor de hidrogen, la capacitatea maximă de tamponare avem relația: $[H^+] = \frac{K_w}{K_b}$, respectiv $pH = 14 - pK_b$. Capacitatea de tamponare descrește cu diluția.

6.8.5. INDICELE DE TAMPONARE AL APEI, AL ACIZILOR TARI ȘI AL BAZELOR TARI

La adăugarea în apă a unei baze tari, vom avea $db = d[OH^-]$ și deci:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = \frac{d[OH^-]}{dpH}.$$

Dar, $pH = pK_w - pOH = pK_w + \log [OH^-]$, $d pH = d \log [OH^-]$, și atunci:

$$\beta_{OH^-} = \frac{d[OH^-]}{d \log [OH^-]} = \frac{1}{\frac{1}{2,303 \cdot [OH^-]}} = \frac{[OH^-]}{0,4343} = 2,303 \cdot [OH^-]$$

La adăugare de acid tare în apă indicele de tamponare al soluției formate va fi: $\beta_{H^+} = 2,303 [H^+]$.

Indicele de tamponare este, după cum se vede, proporțional cu concentrația bazei sau a acidului. Capacitatea de tamponare totală a apei, la adăugare de acid sau bază va fi:

$$\beta_{H_2O} = 2,303 \cdot ([H^+] + [HO^-]) = 2,303 \cdot \left([H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} \right).$$

Creșterea concentrației acidului și a bazei are ca efect scăderea lui β , care atinge valoarea minimă în apă pură.

6.8.6. INDICELE DE TAMPONARE AL UNUI AMESTEC TAMPON SIMPLU

Să considerăm un amestec format din C_a moli de acid slab HA, b moli de NaOH și a moli de HCl. Bilanțurile de masă vor fi:

$$[Na^+] = b;$$

$$[Cl^-] = a;$$

$$[HA] + [A^-] = C_a.$$

Principiul electroneutralității se exprimă prin ecuația:

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-] + [A^-]$$

Exprimând mărimile acestei relații prin intermediul lui $[H^+]$ se obține expresia:

$$b = a + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] + \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]}.$$

Prin derivarea acestei ecuații se obține expresia pentru β .

$$\beta = \frac{db}{dpH},$$

obținem:

$$\beta = \frac{db}{dpH} = \frac{db}{d[H^+]} \cdot \frac{d[H^+]}{dpH}.$$

Știind că:

$$pH = -\log [H^+] = -\frac{1}{2,303} \ln [H^+],$$

ecuația ia forma:

$$\beta = -2,303 \cdot [H^+] \frac{dp}{d[H^+]}.$$

Derivând ecuația de calcul al lui „b” în raport cu $[H^+]$, pentru „a” constant și înlocuind în ultima ecuație, se obține expresia de calcul pentru indicele de tamponare:

$$\beta = 2,303 \left(\frac{K_w}{[H^+]} + [H^+] + \frac{C_a K_a [H^+]}{K_a + [H^+]^2} \right).$$

Cu ajutorul acestei expresii se poate calcula indicele de tamponare a soluției la o valoare dată a pH-ului. Primii doi termeni reprezintă efectul tampon al apei, iar cel de-al treilea efectul perechii acid-bază conjugată.

Din această ecuație se observă că indicele de tamponare al unui sistem complex este o mărime aditivă care se compune din indicele tuturor sistemelor acido-bazice simple prezente.

În cazul nostru:

$$\beta = \beta_{H_2O} + \beta_{HA};$$

unde:

$$\beta_{HA} = 2,303 \cdot \frac{C_a K_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2}$$

Ecuația reprezintă modul de calcul al capacității de tamponare a amestecurilor formate dintr-un acid slab și diferite cantități de baze tari sau acid tare. Se poate vedea că β crește cu creșterea concentrației acidului slab.

7. ECHILIBRE REDOX

7.1. REACȚII DE OXIDO-REDUCERE, SISTEM REDOX

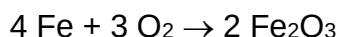
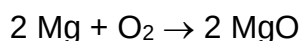
7.1.1. GENERALITĂȚI DESPRE REACȚII REDOX

În chimia organică *oxidarea* este definită ca fiind procesul prin care o substanță își mărește conținutul în oxigen sau își diminuează conținutul în hidrogen, iar *reducerea* este definită ca fiind procesul în urma căruia o substanță își diminuează conținutul în oxigen sau își mărește conținutul în hidrogen.

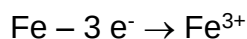
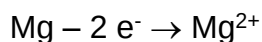
Mai târziu, s-a observat că în timpul proceselor de oxidare sau reducere au loc modificări ale numărului de oxidare pentru o parte din elementele participante la reacție. Din acest motiv pentru definirea reacțiilor de oxidare și reacțiilor de reducere nu s-a mai urmărit prezența oxigenului sau hidrogenului în reacție ci modificarea stării de oxidare a unui element participant la reacție.

Conform noilor observații, se consideră oxidare procesul în cursul căruia o specie chimică pierde electroni operație ce are loc cu creșterea numărului de oxidare, iar reducerea procesul în cursul căruia o specie chimică acceptă electroni, deci are loc cu scăderea numărului de oxidare.

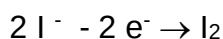
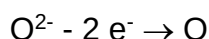
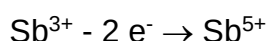
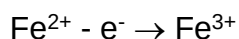
Oxigenul fiind un element puternic electronegativ, când se combină cu alte elemente în cursul unei reacții de oxidare ia electronii de la partenerul de reacție, oxidarea speciei respective fiind însoțită de o cedare de electroni atomilor de oxigen. Singurul element de la care oxigenul nu poate lua electroni este fluorul.



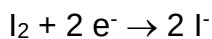
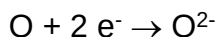
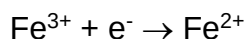
Aceste reacții pot fi scrise și simplificat:



Se observă că reacțiile de oxidare sunt reacțiile care au loc cu cedare de electroni. Exemplu de alte reacții de oxidare:



Spre deosebire de reacțiile de oxidare, reacțiile de reducere sunt reacțiile care au loc cu acceptare de electroni. Exemplu de reacții de reducere:

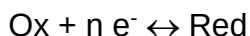


În soluție electronul nu poate exista liber. Pentru a putea fi cedat de o substanță care se oxidează este obligatorie prezența în soluție a unei substanțe care să-l accepte deci să se reducă. Din acest motiv oxidarea sau reducerea nu pot avea loc separat, doar simultan, procesul fiind de *oxido-reducere* sau *proces redox*.

Particula schimbată în cursul unui proces redox este electronul, acesta fiind purtătorul unității de sarcină negativă.

Definim astfel oxidarea ca fiind procesul care are loc cu creșterea numărului de oxidare a unei substanțe, iar reducerea ca fiind procesul care are loc cu scăderea numărului de oxidare al unei substanțe.

Altfel spus, putem afirma că în cursul oxidării sarcina (valența) speciei respective întotdeauna crește, în timp ce în cursul reducerii sarcina întotdeauna scade. Forma oxidată (Ox) a unei specii împreună cu forma sa redusă (Red), formează un *sistem redox simplu* sau un *cuplu redox*:



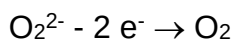
Pentru a avea loc o reacție redox sunt necesare două sisteme redox simple, fiecare în parte constituind o *semireacție*.

Sistemele redox pot fi:

- sisteme redox reversibile, atunci când schimbul de electroni are loc în ambele sensuri:



- sisteme redox ireversibile, atunci când schimbul de electroni are loc într-un singur sens:

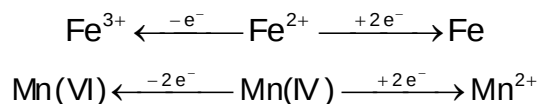


Speciile chimice care acceptă electroni, reducându-se, se numesc *oxidanți*.

Speciile chimice care cedează electroni, oxidându-se, se numesc *reducători*.

Speciile chimice care au capacitatea atât de cedare cât și la acceptare de electroni se numesc *amfoteri redox*. Sunt amfoteri redox toate speciile chimice aflate într-o stare de oxidare intermediară, între una minimă și una maximă.

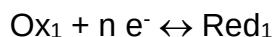
Exemple de amfoteri redox:



7.1.2. ECUAȚII REDOX

Reacțiile redox sunt reacții care au loc între două sisteme redox simple, într-un raport în care numărul de electroni schimbați între cele două sisteme să fie același.

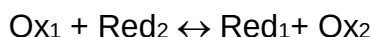
Din acest motiv există egalitatea:



respectiv:

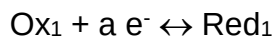


Pentru ambele sisteme redox observăm că numărul de electroni schimbați este identic, atunci:



Dacă reacția redox are loc între două sisteme simple în care se schimbă număr diferit de electroni, atunci va fi necesară egalarea electronilor schimbați prin aflarea celui mai mic multiplu comun.

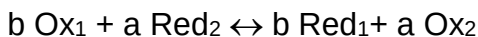
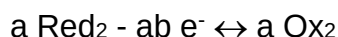
Exemplu:



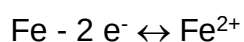
respectiv:



Numărul de electroni schimbați va fi identic dacă prima ecuație o înmulțim cu b, iar a doua ecuație o înmulțim cu a:



De exemplu:



Coeficienții unei ecuații redox se pot stabili ușor cu ajutorul numărului de oxidare (Pauling). Pentru o combinație covalentă, numărul de oxidare al unui element aparținând acestei combinații, este sarcina formală pe care ar avea-o elementul respectiv în cazul în care electroni de valență ai legăturilor covalente s-ar repartiza elementului mai electronegativ.

Exemplu: oxigenul fiind puternic electronegativ, în combinațiile sale va avea număr de oxidare -2, notat: $\overset{-2}{\text{O}}$ (excepție în F_2O , unde $\overset{+2}{\text{O}}$, respectiv în peroxizi, unde $\overset{-2}{\text{O}_2}$).

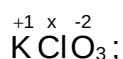
Elementele în stare liberă au numărul de oxidare zero, iar ionii monoatomici au numărul de oxidare egal cu sarcina sa electrică.

Pentru un element având număr de oxidare necunoscut, care face parte dintr-o combinație, numărul de oxidare se calculează astfel:

- se scrie formula moleculară a substanței respective:



- se scriu numerele de oxidare pentru elementele cunoscute, și se notează cu x numărul de oxidare al elementului necunoscut:



- știind că sarcina combinației este zero, se calculează numărul de oxidare pentru clor:

$$+ 1 + x + 3 \cdot (-2) = 0$$

$$- 5 + x = 0$$

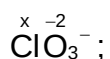
$$x = + 5.$$

Numărul de oxidare pentru un element aflat în structura unui ion poliatomic se poate calcula identic, doar că suma numerelor de oxidare va fi egală cu sarcina electrică a ionului poliatomic:

- se scrie formula moleculară a substanței respective:



- se scriu numerele de oxidare pentru elementele cunoscute, și se notează cu x numărul de oxidare necunoscut:



- cum sarcina combinației este -1, se calculează numărul de oxidare pentru clor:

$$+ x + 3 \cdot (-2) = -1$$

$$- 6 + x = -1$$

$$x = + 5.$$

În timpul unei reacții redox, variația numărului de oxidare pozitiv va fi numeric egală

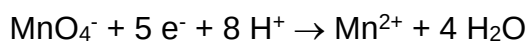
cu variația numărului de oxidare negativ.

Pentru înțelegerea scrierii și egalării reacțiilor redox vom lua ca exemplu reacția de oxidare a fierului bivalent cu permanganat de potasiu în mediu de acid sulfuric.

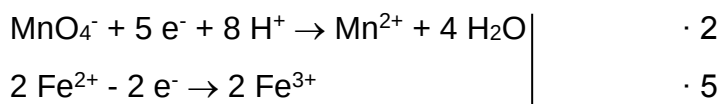
a) Prima etapă constă în stabilirea reactanților și a produșilor de reacție:



b) Se stabilesc speciile care se oxidează și care se reduc, precum și numărul de electroni schimbați în procesele respective:



c) Se egalează numărul de electroni schimbați, stabilindu-se coeficienții partenerilor de reacție:



d) Se completează ecuația reacției cu 2 și 5.



e) Ecuația se completează luând în considerație și celelalte specii chimice implicate:



7.2. POTENȚIALUL REDOX

Reacțiile de oxido-reducere sunt reacțiile care au loc cu schimb de electroni.

Caracterul oxidant depinde de afinitatea pentru electroni a substanței respective, în timp ce caracterul reducător depinde de energia de ionizare a substanței respective.

Cu cât afinitatea pentru electroni a unei substanțe este mai mare, cu atât substanța respectivă reține mai ușor electronul fiind un oxidant mai puternic. Invers, cu cât energia de ionizare a unei specii este mai mică, cu atât specia respectivă cedează mai ușor electronul fiind un reducător mai puternic.

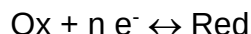
Exemplu: oxigenul este un oxidant mai puternic decât clorul, deoarece afinitatea pentru electroni a oxigenului este mai mare decât cea a clorului.

Ionul de I^- este un reducător mai puternic decât ionul de Cl^- având o afinitate mai slabă față de electroni.

Majoritatea ionilor aflați într-o soluție manifestă tendința de a se oxida sau de a se reduce. Astfel, dacă în soluția în care se găsesc în amestec ioni feroși (Fe^{2+}) și ioni ferici

(Fe³⁺) se introduce un electrod inert față de soluție, constituit dintr-un metal nobil (Au, Pt, Pd), atunci ionii feroși (Fe²⁺) manifestă tendința de a ceda un electron electrodului inert pentru a se oxida, iar ionii ferici (Fe³⁺) manifestă tendința de a capta un electron de la electrodul inert pentru a se reduce. După cum cele două procese sau cele două tendințe preponderează unul în raport cu celălalt, electrodul inert se încarcă cu electricitate negativă sau pozitivă, adică între electrod și soluție apare o diferență de potențial, redată prin relația lui Nernst.

Pentru cuplul redox



$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

unde:

- E – potențial redox de echilibru al sistemului oxido-reducător;
- E_o – constantă caracteristică pentru fiecare sistem, denumită *potențial redox normal* (la 25°C *potențial redox standard*) reprezentând potențialul redox în cazul când activitățile celor două forme ale sistemului sunt egale;
- R – constanta generală a gazelor perfecte;
- T – temperatura absolută;
- F – numărul lui Faraday;
- n – numărul de electroni schimbați;
- a_{Ox} respectiv a_{Red} – activitățile oxidantului respectiv reducătorului.

Pentru exemplul de mai sus, înlocuind valorile constantelor respective și trecând la logaritm zecimal, relația devine:

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E_o + \frac{0,059}{1} \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Potențialul redox, deci și proprietatea oxidantă sau reducătoare a unui sistem pe lângă natura chimică depinde și de concentrația (activitățile) celor două forme (Ox și Red) și de temperatura absolută.

Considerând relația între activitate și concentrație, ecuația lui Nernst se poate reda sub forma:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

f_{Ox} și f_{Red} sunt factorii de activitate respectivi, iar [Ox], [Red] indică concentrațiile molare ale celor două forme (mol/L).

Cum pentru un sistem redox definit primii doi termeni sunt constituiți din constante,

aceștia pot fi incluși într-o constantă comună, specifică acestui sistem:

$$E'_o = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox}}{f_{Red}}$$

ecuația lui Nernst ia forma:

$$E = E'_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

E'_o se numește *potențialul redox formal* (sau *potențial redox condițional*) al sistemului și reprezintă potențialul redox în cazul când concentrațiile molare ale celor două forme ($[Ox] = [Red]$) sunt egale.

E'_o depinde de tăria ionică a mediului. La tărie ionică ($\mu = 0$), $f_{Ox} = f_{Red}$ și $E'_o = E_o$. În literatură se face de obicei confuzie între E_o și E'_o .

Trecând la logaritm zecimal și introducând valorile constantelor: $R = 8,313 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ și $F = 96487 \text{ C/echivalent gram}$:

$$E = E'_o + \frac{2,3026 \cdot 8,313 \cdot T}{96487 \cdot n} \log \frac{[Ox]}{[Red]},$$

respectiv

$$E = E'_o + \frac{0,0001984 \cdot T}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Această ecuație arată dependența potențialului de temperatura absolută.

La temperatură standard (25°C sau mai corect $298,150 \text{ K}$) ecuația lui Nernst ia forma:

$$E = E'_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

În cazul unor sisteme redox la care activitatea oxidantului sau reducătorului poate fi considerată constantă, ecuația lui Nernst va avea expresii corespunzătoare.

În cazul sistemelor Me/Me^{n+} pentru care activitatea formei reduse este constantă, numai forma oxidată este determinantă de potențial, potențialul redox poate fi calculat cu relația:

$$E = E'_o + \frac{0,059}{n} \log [Ox].$$

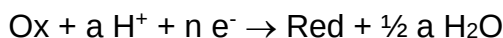
În mod analog, dacă numai forma redusă este determinantă de potențial, ecuația lui Nernst se poate scrie:

$$E = E'_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[Red]} = E'_o - \frac{0,059}{n} \log [Red].$$

De aici se observă că potențialul redox al unui sistem crește cu creșterea concentrației formei oxidate respectiv cu descreșterea concentrației formei reduse, sau

scade cu descreșterea concentrației formei oxidate sau cu creșterea concentrației formei reduse.

Dacă în procesul redox participă și un acid, în expresia potențialului de electrod va apare și concentrația ionilor de hidrogen.



Ecuatia pentru calculul potențialului va fi:

$$E = E'_o + \frac{0,059}{n} \cdot \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^a}{[\text{Red}]}$$

$$E = E'_o + \frac{a}{n} 0,059 \cdot \log [\text{H}^+] + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

$$E = E'_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} - \frac{a}{n} \cdot 0,059 \cdot \text{pH}$$

7.3. CAPACITATEA DE TAMPONARE A SISTEMELOR REDOX

Capacitatea unui sistem redox de a-și menține potențialul redox la adăugare de oxidant sau reducător se numește *capacitate de tamponare redox*.

Indicele de tamponare redox se definește prin relația:

$$\pi = \frac{dC_{\text{Red}}}{dE}; \quad \pi = \frac{dC_{\text{Ox}}}{dE}.$$

Indicele de tamponare reprezintă numărul de moli de reducător, respectiv de oxidant care trebuie adăugați unui litru de soluție pentru a obține o variație de potențial redox egală cu un volt.

Practic, toate sistemele redox reversibile pot funcționa ca soluții tampon.

Exemplu: o soluție ce conține ioni feroși în amestec cu ioni ferici, ambele specii în concentrații egale $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ N} = 0,1 \text{ M}$, în soluție de acid sulfuric 1 N, are potențialul:

$$E = E'_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E'_o + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E'_o + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{0,1} = E'_o = + 0,78 \text{ V}$$

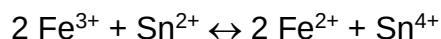
Dacă la această soluție se adaugă un oxidant (KMnO_4) de concentrație 0,1 N în așa fel încât să oxideze 10 % din ionii feroși, atunci:



$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{90}{110} \cdot 0,1 = 0,081818 \text{ M}; \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{110}{110} \cdot 0,1 = 0,1 \text{ M};$$

$$E = E'_o + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E'_o + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{0,0818} = 0,78 + 0,005 = + 0,785 \text{ V}$$

Dacă în sistem se adaugă o soluție reducătoare (SnCl_2) de concentrație 0,1 N astfel încât să reducă 10 % din ionii ferici, atunci:



$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{90}{110} \cdot 0,1 = 0,081818 \text{ M}; [\text{Fe}^{2+}] = \frac{110}{110} \cdot 0,1 = 0,1 \text{ M};$$

$$E = E_o' + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E_o' + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,0818}{0,1} = 0,78 - 0,005 = + 0,775 \text{ V}$$

În concluzie, putem spune că pentru adaos de 10 % oxidant și 10 % reducător potențialul soluției nu a variat cu mai mult de 0,01 V.

7.4. SENSUL REACȚIILOR REDOX

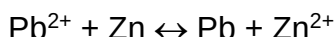
Se știe că reacțiile redox au loc între două sisteme redox, Ox_1/Red_1 și Ox_2/Red_2 . Se pune însă întrebarea care este sensul pentru reacția:



de la stânga la dreapta sau de la dreapta spre stânga?

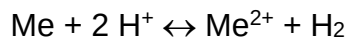
Reacția între două sisteme redox decurge astfel încât sistemul cu potențialul redox mai pozitiv va fi oxidantul, iar cel cu potențialul redox mai puțin pozitiv va fi reducătorul.

Știind că zincul are $E_o = - 0,76 \text{ V}$, el este un reducător mai puternic decât cuprul $E_o = + 0,34 \text{ V}$ sau plumbul $E_o = - 0,15 \text{ V}$, dacă așezăm într-o soluție cu ioni de Cu^{2+} și Pb^{2+} alături de o bucată de zinc, vor avea loc următoarele reacții:



Zincul se va „dizolva” în timp ce cuprul și plumbul se vor depune. Reacția inversă nu poate avea loc.

„Dizolvarea” metalelor în acizi cu degajare de hidrogen este tot o reacție redox:

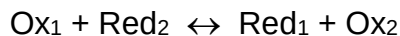


Protonii oxidează atomii metalului respectiv, sau metalul reduce protonii.

Reacția are loc numai pentru metalele care au un potențial redox normal mai mic decât hidrogenul. Metalele cu potențiale redox mai mari decât cel al hidrogenului $E_{\text{OH}} > 0,000 \text{ V}$, nu pot reduce ionii de hidrogen și în consecință nu se „dizolvă” în acizi cu degajare de H_2 .

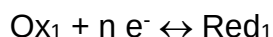
7.5. CONSTANTA DE ECHILIBRU A REACȚIILOR REDOX

Reacțiile redox au loc între două sisteme redox simple, care duc la stabilirea unui echilibru.



$$K = \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}$$

Considerând acest echilibru mai întâi în raport cu un sistem redox simplu, reprezentat prin ecuația generală:



$$E_1 = E_{o1} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

și celălalt sistem:



$$E_2 = E_{o2} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

La echilibru potențialele celor două sisteme sunt egale și atunci:

$$E_1 = E_2$$

$$E_{o1} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_{o2} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}$$

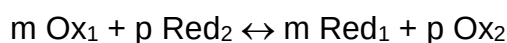
$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]} = \frac{0,059}{n} \log K$$

$$\log K = \frac{n(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{n(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}}$$

Să considerăm acum o reacție redox de forma:



Constanta de echilibru a reacției este:

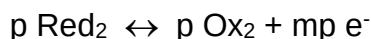
$$K = \frac{[\text{Red}_1]^m \cdot [\text{Ox}_2]^p}{[\text{Ox}_1]^m \cdot [\text{Red}_2]^p}$$

Considerând acest echilibru mai întâi în raport cu un sistem redox simplu, reprezentat prin ecuația generală:



$$E_1 = E_{o1} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)^m$$

și celălalt sistem:



$$E_2 = E_{o2} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^p$$

La echilibru potențialele celor două sisteme sunt egale și atunci:

$$E_1 = E_2$$

$$E_{o1} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)^m = E_{o2} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^p$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^p - \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)^m$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^p + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right)^m$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \frac{[\text{Red}_1]^m [\text{Ox}_2]^p}{[\text{Ox}_1]^m [\text{Red}_2]^p} = \frac{0,059}{mp} \log K$$

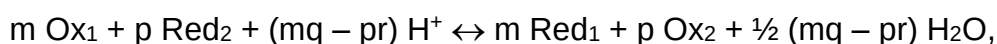
$$\log K = \frac{mp (E_{o1} - E_{o2})}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{mp (E_{o1} - E_{o2})}{0,059}}$$

Termenul care determină gradul de avansare al unei reacții redox este dat de diferența dintre potențialele redox standard și este denumit *potențial de reacție* (E_{or}):

$$E_{or} = (E_{o1} - E_{o2})$$

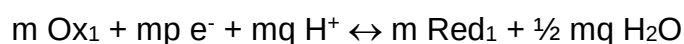
Să considerăm acum o reacție redox la care participă și ionii de hidrogen, de forma:



care are constanta de echilibru:

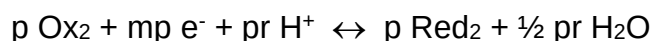
$$K = \frac{[\text{Red}_1]^m \cdot [\text{Ox}_2]^p}{[\text{Ox}_1]^m \cdot [\text{Red}_2]^p \cdot [\text{H}^+]^{(mq-pr)}}$$

Considerând că în acest echilibru la ambele sisteme participă ioni de hidrogen:



$$E_1 = E_{o1} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \right)^m [H^+]^{mq}$$

respectiv:



$$E_2 = E_{o2} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^p [H^+]^{pr}$$

La echilibru potențialele celor două sisteme sunt egale și atunci:

$$E_1 = E_2$$

$$E_{o1} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \right)^m [H^+]^{mq} = E_{o2} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^p [H^+]^{pr}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^p [H^+]^{pr} - \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \right)^m [H^+]^{mq}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^p [H^+]^{pr} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right)^m \frac{1}{[H^+]^{mq}}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \frac{[Red_1]^m [Ox_2]^p}{[Ox_1]^m [Red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0,059}{mp} \log K$$

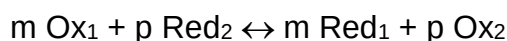
$$\log K = \frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}$$

$$K = 10^{\frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}}$$

Din ecuația de calcul al constantei de echilibru s-ar putea spune că acest echilibru nu este influențat de pH-ul soluției. În realitate acesta joacă un rol esențial prin implicarea lui în stabilirea valorilor potențialelor normale redox E_{o1} și E_{o2} .

7.6. CALCULAREA RAPORTULUI CONCENTRAȚIILOR LA PUNCTUL DE ECHIVALENȚĂ ÎN REACȚIILE REDOX

Pentru o reacție redox de forma:



Constanta de echilibru a reacției este:

$$K = \frac{[Red_1]^m \cdot [Ox_2]^p}{[Ox_1]^m \cdot [Red_2]^p}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \frac{[Red_1]^m [Ox_2]^p}{[Ox_1]^m [Red_2]^p} = \frac{0,059}{mp} \log K$$

Volumul soluției unic atât pentru oxidant cât și pentru reducător. Atunci:

$$C_{N_{Ox1}} = C_{N_{Red2}}$$

$$C_N = \frac{m_d}{\frac{M}{n} \cdot V} = n \cdot C_M$$

$$p [Red_1] = m [Ox_2]$$

$$p [Ox_1] = m [Red_2]$$

$$\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} = \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

La punctul de echivalență:

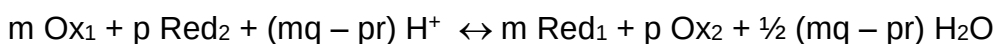
$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right)^{m+p} = \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^{m+p}$$

$$\log \left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right)^{m+p} = \log \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^{m+p} = \frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}$$

$$\left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right)^{m+p} = \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^{m+p} = 10^{\frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}}$$

$$\left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right) = \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right) = \sqrt[m+p]{10^{\frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}}} = \sqrt[m+p]{K} = 10^{\frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059(m+p)}}$$

Dacă la reacția redox participă și protoni, atunci calculele iau forma:



Constanta de echilibru a reacției este:

$$K = \frac{[Red_1]^m \cdot [Ox_2]^p}{[Ox_1]^m \cdot [Red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \frac{[Red_1]^m [Ox_2]^p}{[Ox_1]^m [Red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0,059}{mp} \log K$$

La punctul de echivalență:

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \log \frac{[Red_1]^{m+p}}{[Ox_1]^{m+p} [H^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0,059}{mp} \log \frac{[Ox_2]^{m+p}}{[Red_2]^{m+p} [H^+]^{(mq-pr)}}$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \left(\log \frac{[Red_1]^{m+p}}{[Ox_1]^{m+p}} + \log \frac{1}{[H^+]^{(mq-pr)}} \right)$$

$$E_{o1} - E_{o2} = \frac{0,059}{mp} \left(\log \frac{[Ox_2]^{m+p}}{[Red_2]^{m+p}} + \log \frac{1}{[H^+]^{(mq-pr)}} \right)$$

$$\log \left(\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} \right)^{m+p} = \log \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)^{m+p} = \frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059} + \log [H^+]^{(mq-pr)}$$

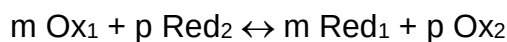
$$\log \left(\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right)^{m+p} = \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^{m+p} = \frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059} - (mq - pr) \text{ pH}$$

$$\left(\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right)^{m+p} = \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^{m+p} = 10^{\frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059} - (mq - pr) \text{ pH}}$$

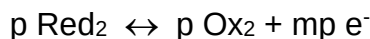
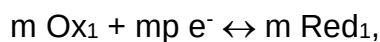
$$\left(\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right) = \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right) = {}^{m+p}\sqrt{10^{\frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059} - (mq - pr) \text{ pH}}}$$

7.7. CALCULUL POTENȚIALULUI LA PUNCTUL DE ECHILIBRU ÎN REACȚIILE REDOX

Pentru o reacție generală de forma:



la care participă două sisteme redox simple, reprezentate prin ecuațiile generale:



La punctul de echivalență cele două potențiale:

$$E_1 = E_{o1} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)^m,$$

$$E_2 = E_{o2} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^p,$$

sunt egale și atunci:

$$E_1 = E_2 = E_e$$

$$E_e = E_{o1} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)^m = E_{o1} + \frac{0,059}{p} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right)$$

$$E_e = E_{o2} + \frac{0,059}{mp} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)^p = E_{o2} + \frac{0,059}{m} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)$$

$$2 E_e = E_{o1} + E_{o2} + \frac{0,059}{p} \log \left(\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} \right) + \frac{0,059}{m} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)$$

$$2 E_e = E_{o1} + E_{o2} - \frac{0,059}{p} \log \left(\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right) + \frac{0,059}{m} \log \left(\frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \right)$$

$$2 E_e = E_{o1} + E_{o2} - \frac{0,059}{p} \log {}^{m+p}\sqrt{K} + \frac{0,059}{m} \log {}^{m+p}\sqrt{K}$$

$$2 E_e = E_{o1} + E_{o2} - \frac{0,059}{p(m+p)} \log K + \frac{0,059}{m(m+p)} \log K$$

Dar cum:
$$\log K = \frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}$$

$$2E_e = E_{o1} + E_{o2} - \frac{0,059}{p(m+p)} \cdot \frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059} + \frac{0,059}{m(m+p)} \cdot \frac{mp(E_{o1} - E_{o2})}{0,059}$$

$$2E_e = E_{o1} + E_{o2} - \frac{m(E_{o1} - E_{o2})}{m+p} + \frac{p(E_{o1} - E_{o2})}{m+p} = \frac{2(pE_{o1} + mE_{o2})}{m+p}$$

$$E_e = \frac{pE_{o1} + mE_{o2}}{m+p}$$

7.8. STABILITATEA SISTEMELOR REDOX ÎN APĂ

Dacă într-un volum de apă pură se adaugă un oxidant pur, atunci se consideră că forma redusă se află în concentrație nulă. Conform relației lui Nernst, potențialul soluției va avea valoarea:

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{0} = E_o + \frac{0,059}{n} \log \infty = E_o + \infty = \infty$$

Din relația lui Nernst se observă că potențialul soluției ar avea valoarea infinit. Dacă într-un volum de apă pură se adaugă un reducător pur, atunci se consideră că forma oxidată se află în concentrație nulă. Conform relației lui Nernst, potențialul soluției va avea valoarea:

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} = E_o - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]}{0} = E_o - \frac{0,059}{n} \log \infty = E_o - \infty = -\infty$$

În acest caz potențialul soluției ar avea valoarea minus infinit.

Potențialul soluțiilor de oxidant respectiv potențialul soluției de reducător ar putea varia între $-\infty$ și $+\infty$.

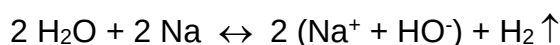
Prin măsurarea experimentală a potențialelor soluțiilor cu ajutorul milivoltmetrelor s-a constatat că absolut toate soluțiile au potențiale măsurabile cu valori finite. Acest lucru se poate explica doar dacă apa acționează ca partener în reacțiile de oxidoreducere.

Astfel:

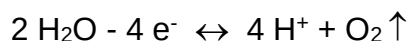
- apa acționează ca oxidant față de reducători



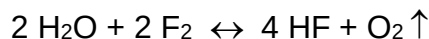
Sodiul metalic este un reducător puternic. Dacă este pus în apă are loc reacția:



- apa acționează ca reducător față de oxidanți



Fluorul este un oxidant puternic. Dacă este pus în apă are loc reacția:



În aceste condiții apa poate fi considerată un amfolit redox.

7.9. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ VALOAREA POTENȚIALULUI REDOX

Potențialul redox al soluțiilor este influențat de o mulțime de factori. Cele mai importante influențe sunt: influența ionilor străini (a tăriei ionice a mediului), influența acidității (a pH-ului), influența agenților de complexare, influența agenților de precipitare, influența altor factori (temperatură, catalizatori etc.).

7.9.1. INFLUENȚA IONILOR STRĂINI

Prezența în sistem a ionilor străini, alții decât aceia care formează cuplul redox, produce dificultăți serioase în evaluarea prin calcul a potențialului redox și prevederea reacțiilor chimice.

În general soluțiile apoase utilizate în reacțiile analitice sunt mult prea concentrate pentru a putea calcula factorii de activitate, mai ales dacă luăm în considerare și prezența electroliților străini. Unii ioni, de multe ori, nu sunt prezenți în soluție în forma în care sunt luați în considerare la scrierea semireacției sau a ecuației lui Nernst. Astfel, de exemplu, pentru cuplul redox $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ valoarea $E_0 = + 0,771 \text{ V}$ se referă la o soluție în care speciile $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ și $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ au activități egale. Ori practic este imposibil de a pregăti o soluție care să conțină numai aceste specii.

Cationii în general formează complecși cu anioni prezenți, astfel încât într-o soluție clorhidrică va trebui să contăm și pe prezența ionilor ca $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]^0$ ș.a.m.d.

Într-un alt mediu, de exemplu, H_2SO_4 , HNO_3 etc. vor apare alte specii. Identificarea tuturor acestor specii și considerarea echilibrelor respective este deosebit de dificilă.

Din acest motiv, se consideră potențialul formal al sistemului ca fiind potențialul unui electrod inert (față de electrodul normal de hidrogen) introdus în soluția sistemului redox respectiv, în care *concentrația formală* a oxidantului și a reducătorului este egală cu unitatea.

Potențialele formale ale unor sisteme redox în diferite medii

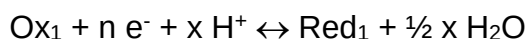
Mediul	E_o (V) Fe^{3+}/Fe^{2+}	E_o (V) $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$
HCl (0,1 mol/L)	0,73	0,93
HCl (0,5 mol/L)	0,72	0,97
HCl (1 mol/L)	0,70	1,00
HCl (2 mol/L)	0,69	1,05
HCl (3 mol/L)	0,68	1,08
H ₂ SO ₄ (0,7 mol/L)	0,68	0,92
H ₂ SO ₄ (0,5 mol/L)	0,68	1,08
H ₂ SO ₄ (4 mol/L)	0,68	1,15
HClO ₄ (0,1 mol/L)	0,735	0,84
HClO ₄ (1 mol/L)	0,735	1,025

Potențialele formale au o valoare practică mai însemnată decât potențialele standard permițând evaluarea reacțiilor redox în condiții mult mai apropiate de realitate.

7.9.2. INFLUENȚA ACIDITĂȚII (A pH-ULUI) ASUPRA POTENȚIALUI REDOX

Potențialul redox al proceselor de oxido-reducere depinde de concentrația ionilor de hidrogen din soluție, deci de pH.

Considerând că într-un sistem redox participă ioni de hidrogen:



$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} [H^+]^x$$

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log [H^+]^x + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E = E_o - \frac{0,059 \cdot x}{n} pH + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E = E'_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Unde $E'_o = E_o - \frac{0,059 \cdot x}{n} pH$ este numit potențial redox aparent, funcție de pH. Se

observă astfel că potențialul normal redox este influențat puternic de pH.

**7.9.3. INFLUENȚA AGENȚILOR DE PRECIPITARE
ASUPRA POTENȚIALULUI REDOX**

Agenții de precipitare sunt substanțe care, introduse în sistemul redox, au proprietatea de a precipitata fie oxidantul, fie reducătorul, fie atât oxidantul cât și reducătorul.

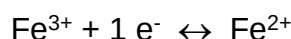
Dacă agentul de precipitare formează cu oxidantul o combinație greu solubilă, atunci scade concentrația oxidantului din soluție, scăzând potențialul soluției.

Dacă agentul de precipitare formează cu reducătorul o combinație greu solubilă, atunci scade concentrația reducătorului din soluție, crescând potențialul soluției.

Dacă agentul de precipitare formează atât cu reducătorul cât și cu oxidantul combinații greu solubile, atunci potențialul soluției depinde de produsele de solubilitate ale precipitatelor formate.

Exemplu:

Să considerăm o soluție care conține un amestec de ioni ferici și ioni feroși aflați în concentrații egale.



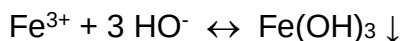
$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ M}$$

Potențialul acestei soluții se calculează cu relația:

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{0,1} = +0,780 \text{ V}$$

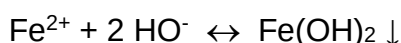
Se observă că această soluție are caracter oxidant.

Dacă la o asemenea soluție se adaugă ca agent de precipitare NaOH 0,1 N, atunci au loc reacțiile:



$$P_{s1} = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-38} \text{ (mol/L)}^4$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{[\text{HO}^-]^3}$$

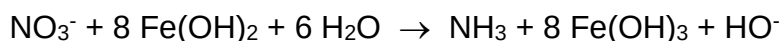


$$P_{s2} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-16} \text{ (mol/L)}^3$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{4,8 \cdot 10^{-16}}{[\text{HO}^-]^2}$$

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{\frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{[\text{HO}^-]^3}}{\frac{4,8 \cdot 10^{-16}}{[\text{HO}^-]^2}} = 0,780 + \frac{0,059}{1} \log \frac{3,8 \cdot 10^{-38}}{4,8 \cdot 10^{-16} \cdot 0,1} = -0,465 \text{ V}$$

Se observă că în aceste condiții sistemul nostru redox, care era oxidant, acum devine reducător. Așa se explică faptul că în mediu alcalin soluțiile de Fe^{2+} sunt capabile să reducă nitrații până la amoniac, conform reacției:



7.9.4. INFLUENȚA AGENȚILOR DE COMPLEXARE ASUPRA POTENȚIALULUI REDOX

Agenții de complexare sunt acele substanțe care, adăugate în sistemul redox formează combinații complexe stabile fie cu oxidantul, fie cu reducătorul, fie atât cu oxidantul cât și cu reducătorul.

Dacă agentul complexează oxidantul, atunci scade concentrația acestuia din sistem, deci și potențialul soluției.

Dacă agentul complexează reducătorul, atunci scade concentrația acestuia din sistem, deci potențialul soluției crește.

Dacă agentul complexează atât oxidantul cât și reducătorul, atunci potențialul soluției va fi dictat de constantele de instabilitate ale complexilor formați.

Exemplu:

Să considerăm o soluție în care se află în amestec o sare de Co^{2+} și o sare de Co^{3+} în concentrații egale:



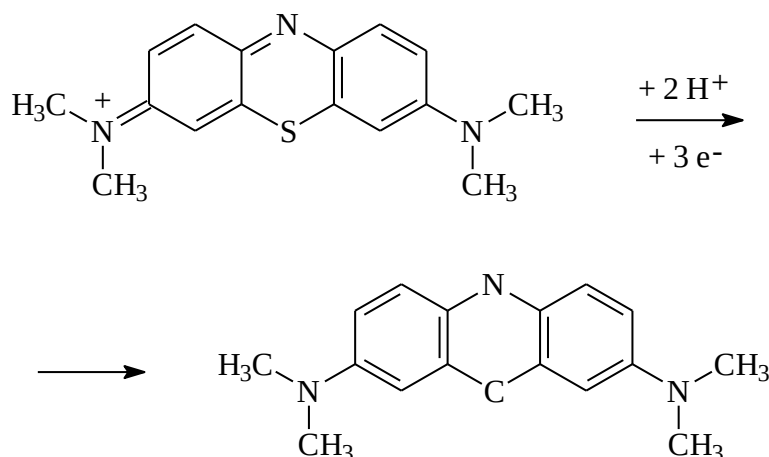
$$[\text{Co}^{2+}] = [\text{Co}^{3+}] = 0,1 \text{ M}$$

Potențialul acestei soluții se calculează cu relația:

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{0,1}{0,1} = E'_0 + 0 = +1,84 \text{ V}$$

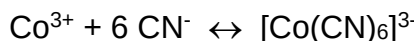
Se observă că această soluție are caracter puternic oxidant.

Dacă la o asemenea soluție se adaugă indicator albastru de metilen, acesta nu se decolorează. Soluția nu reduce indicatorul.



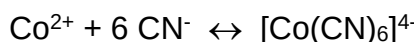
Dacă soluției i se adaugă soluție de cianură de potasiu, atunci soluția respectivă va decolora albastrul de metilen, soluția va căpăta caracter reducător.

Explicația este următoarea:



$$K_1 = \frac{[\text{Co}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}]}$$

$$[\text{Co}^{3+}] = \frac{K_1 [[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{CN}^-]^6}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Co}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

$$[\text{Co}^{2+}] = \frac{K_2 [[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6}$$

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{\frac{K_1 [[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[\text{CN}^-]^6}}{\frac{K_2 [[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}]}{[\text{CN}^-]^6}}$$

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{K_1}{K_2} + 0,059 \log \frac{[[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}]}{[[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}]}$$

Deoarece concentrațiile $[[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}]$ respectiv $[[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}]$ le putem considera egale, iar raportul $K_1/K_2 = 1,23 \cdot 10^{-45}$, atunci:

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{K_1}{K_2} = +1,84 + \frac{0,059}{1} \log 1,23 \cdot 10^{-45} = +1,84 - 2,64 = -0,80 \text{ V}$$

Se observă că sistemul nostru care era puternic oxidant devine puternic reducător, după complexare cu cianură de potasiu. Acesta este motivul pentru care are loc decolorarea soluției de albastru de metilen după adăugarea de complexant.

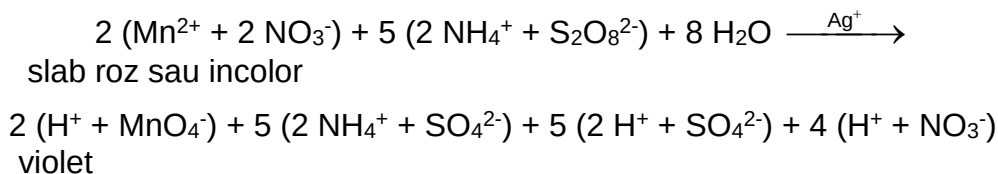
7.9.5. INFLUENȚA ALTOR FACTORI ASUPRA POTENȚIALULUI REDOX

În rândul factorilor care au o influență asupra potențialului redox amintim:

- **temperatura.** În relația lui Nernst temperatura absolută (T), apare ca un termen variabil. Orice reacție redox trebuie efectuată la o anumită temperatură, fiind uneori necesare termostatări de mare precizie. Temperatura are un efect destul de important asupra potențialului soluțiilor datorită influenței jucate de aceasta asupra a o serie de factori (de exemplu asupra produsului ionic al apei).
- **calizatorii.** Catalizatorii pot micșora considerabil timpul de desfășurare al proceselor redox, astfel încât o reacție redox lentă poate fi transformată într-o reacție rapidă.

Exemplu:

Mn²⁺ nu este oxidat de ionul persulfuric S₂O₈²⁻ decât foarte încet. În prezența Ag⁺ reacția are loc rapid.

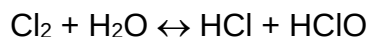
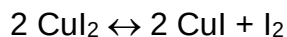


- **tensiunea aplicată proceselor de electroliză.**
- **starea de divizare a unor metale etc.**

7.10. REACȚII DE DISMUTAȚIE

Sunt reacții cunoscute și sub denumirea de reacții de autooxido-reducere sau reacții de disproporționare. Sunt reacții redox care au loc cu transfer de electroni în cadrul aceleiași molecule. Electronii pot proveni de la atomi ai aceluiași element, sau de la atomi ai elementelor diferite, constituenți ai aceleiași molecule.

În chimia analitică din această clasă de reacții întâlnim numeroase exemple, dintre care amintim:



Din aceste exemple ca și din observațiile efectuate în timp s-a constatat că reacțiile de dismutație au loc cu formarea de compuși ușor de identificat, motiv pentru care ele au o importanță deosebită în chimia analitică.

8. ECHILIBRE DE COMPLEXARE

8.1. TEORII CU PRIVIRE LA STRUCTURA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Sub numele de *combinații complexe*, sau *complecși* sunt definiți toți compușii de coordinație.

În mod general, în structura combinațiilor complexe intră un ion metalic central, generator de complecși, și un număr bine definit de liganzi (anioni sau molecule neutre).

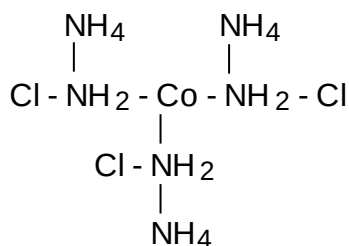
Pentru a explica formarea combinațiilor complexe a fost necesară elaborarea unor teorii, din nefericire nici una completă. Fiecare dintre aceste teorii corespunde unei anumite trepte de dezvoltare a chimiei.

Un exemplu privind complexitatea acestor reacții îl constituie reacția de oxidare a amestecului de clorură cobaltoasă, clorură de amoniu și amoniac cu oxigen din aer. După câteva minute de barbotare se vor forma mai multe precipitate, precipitate care se deosebesc între ele prin culoare și solubilitate. Principalele substanțe care se formează sunt următoarele:

- precipitat galben-portocaliu: $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$;
- precipitat roșu-cărămiziu: $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- precipitat roșiu-carmin: $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$;
- precipitat violet sau verde, care reprezintă cele două forme izomere pentru $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$.

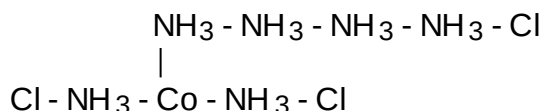
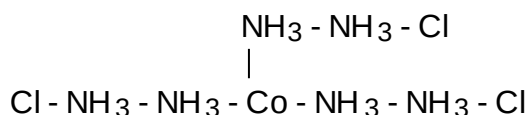
Pentru a explica structura acestor compuși s-au elaborat diferite teorii.

Prima concepție a fost așa-numita **teorie a amoniacului** a lui Hofmann. Aceasta consideră combinațiile complexe amoniacale drept combinații de amoniu substituit. Conform acestei teorii combinația galben-portocalie are următoarea formulă structurală:



Teoria lui Hofmann s-a dovedit a fi neîndestulătoare, atunci când s-a obținut combinații complexe care conțin piridină în loc de amoniac.

A apărut astfel o nouă teorie, elaborată de Blömstrand și Jörgensen și denumită **teoria catenelor**. Această teorie prevede pentru combinația de mai sus o formulare simetrică și o formulare nesimetrică:



Teoria catenelor prevede existența unor forme izomere la anumite combinații, izomeri care în realitate nu există. Pe de altă parte nu explică existența izomeriei acolo unde aceasta există.

A fost elaborată astfel *teoria coordinației a lui Werner* (1893), care propune diverse modele de structuri sau de reprezentări spațiale pentru combinațiile complexe.

Werner definește ca forțe de valență principală acele afinități chimice care conduc la formarea combinațiilor simple (combinații de ordinul întâi), iar prin forțe de valență secundare, numai acelea care conduc la formarea unor combinații de ordin superior (*combinații complexe*).

Werner a conceput afinitatea chimică ca o forță care acționează uniform în toate direcțiile spațiului, nefăcând în această privință nici o deosebire între valențele principale și cele secundare. Acest fenomen de atracție a atomilor, sau grupelor de atomi de către un atom central, a fost denumit de către Werner, *coordinație*. În combinațiile complexe apar legături coordinative, realizate cu ajutorul unei perechi de electroni „comuni” care aparținut mai înainte ligandului. Atomul care pune perechea sa de electroni în „posesia comună” se numește *donor*, iar atomul care intră în posesia acestor perechi se numește *acceptor*.

Între donor și acceptor se formează astfel o legătură coordinativă reprezentată printr-o săgeată ($\rightarrow$) îndreptată de la donor spre acceptor, identic cu mersul dubletului de electroni.

Numărul liganzilor care se leagă direct de atomul central a fost denumit *număr de coordinație*. Centrul de coordinație este, în general, un atom într-o treaptă de valență strict determinată denumit *atom central*. Rolul atomului central îl joacă cel mai frecvent ionii metalici încărcăți pozitiv.

Numărul de coordinație variază, în general, în funcție de natura grupelor coordonate, de natura ionului central, precum și de alți factori fizici sau chimici, luând valori de la 2 la 8.

Sarcina ionilor complecși este egală cu suma algebrică a sarcinilor constituenților. Atomi centrali pot fi majoritatea atomilor, dar cel mai adesea metalele, iar ca liganzii, sunt atomi sau grupe de atomi care trebuie să posede totdeauna o pereche de electroni neparticipanți.

Werner stabilește formulele de coordinare ale diverselor combinații complexe, introducând parantezele mari [] pentru definirea *unității structurale* a unui complex. În structura combinațiilor complexe Werner sesizează existența a două sfere:

- o *sferă de coordinare*, ce conține ionii sau moleculele legate direct de ionul central,
- o *sferă de ionizare* care conține ionii disociați în soluție apoasă.

Teoria coordinației a lui Werner nu dă o semnificație fizică reală noțiunii de valență secundară și nu explică multe din deosebirile existente între proprietățile chimice ale izomerilor geometrici.

Teoria lui Werner reprezintă un pas mare în explicarea structurii combinațiilor complexe, ea fiind punctul de plecare în elaborarea teoriilor moderne. Existența celor două sfere a fost dovedită prin:

- teoria electronică a valenței – teoria lui Pauling;
- teoria câmpului cristalin – teoria lui Bethe;
- teoria câmpului de ligand – teoria lui Van - Vleck.

Teoria electronică a valenței încearcă să lămurească noțiunea de valență secundară. Conform acestei teorii legăturile chimice din combinațiile complexe pot avea caracter ionic sau covalent, cu predominarea caracterului ionic respectiv a caracterului covalent. Determinarea aportului fiecăruia dintre cele două caractere este dificilă, motiv pentru care s-au propus două modele limită și anume: „modelul electrostatic” și „modelul covalent”.

Pe baza *teoriei legăturii ionice*:

- valența principală este dată de numărul de electroni cedați sau primiți de un anumit atom,
- valența secundară se interpretează ca o afinitate chimică datorită câmpului electric creat de ionii din sistem.

Model electrostatic a dat noțiunii de coordinare o bază energetică ce a permis prevederea structurii și stabilității unor ioni complecși de diverse tipuri.

Reprezentările electrostatice n-au putut explica unele dintre proprietățile acestor tipuri de complecși.

S-au putut explica unele diferențe observate în comportarea ionilor care au aceeași sarcină și aproximativ aceeași rază, dar au structuri electronice diferite.

Modelul electrostatic a fost completat ulterior cu o serie de *reprezentări de polarizare*. Conform acestora liganzii suferă deformări în câmpul electric al ionului central, motiv care duce la apariția unui dipol indus.

Configurația electronică exterioară a ionului central este factorul care produce apariția câmpului electric al ionului și permite apariția unei deformabilități proprii.

Ionii cu înveliș electronic de 2 sau 8 electroni exteriori sunt greu deformabili, în timp ce ionii elementelor din grupele secundare cu înveliș exterior de 18 sau 18 electroni incomplet sunt relativ ușor deformabili.

Deformabilitatea scade cu creșterea sarcinii.

Teoria legăturii covalente, sau teoria legăturii de valență a lui Pauling, definește valența principală ca fiind determinată de numărul electronilor puși în comun de atomul respectiv pentru formarea perechilor de electroni de legătură. Valența secundară este reprezentată ca fiind legătura coordinativă, realizată prin completarea orbitalilor vacanți din ionul metalic central cu dublete electronice aparținând ligandului. Apare denumirea de orbitalii hibridi ai ionului central, orbitali ce sunt dirijați *geometric* în spațiu.

Teoria câmpului cristalin a lui Bethe consideră combinația complexă ionică. Toate interacțiunile între un ion și vecinătatea lui pot fi tratate ca fiind exclusiv electrostatice. Această teorie exclude toate delocalizările de electroni eliminând posibilitatea de formare a dipolilor induși ai liganzilor.

În concepția teoriei câmpului cristalin, o combinație complexă este considerată un agregat de ioni și molecule, care interacționează electrostatic și în care rolul liganzilor este acela de producere a unui câmp electric de sarcini punctiforme „câmp cristalin”, câmp care are ca efect perturbarea simetriei sferice a ionului liber. Deși cele două teorii au concepții diferite cu privire la natura combinației complexe (covalentă – în cazul teoriei legăturii de valență, ionică – în cazul teoriei câmpului cristalin), ele se completează reciproc și adesea duc la rezultate asemănătoare.

Correspondența aceasta între rezultate a permis elaborarea unui model unitar pentru tratarea teoretică a legăturii chimice în combinațiile complexe, model cunoscut sub denumirea de *teoria câmpului liganzilor*.

Teoria câmpului liganzilor reprezintă o generalizare a teoriei câmpului cristalin, luând în considerare atât configurația electronică a liganzilor, cât și modificările acestei configurații în urma coordinării. Ea consideră combinația complexă ca un tot unitar, în care părțile componente își pierd individualitatea.

În teoria câmpului liganzilor unitatea structurală este ionul complex în întregime și nu ionul central în mod izolat.

În conformitate cu această teorie întrepătrunderea între orbitalii liganzilor și cei ai atomului central, pentru formarea de legături covalente (π sau σ), este posibilă numai în modurile permise de proprietățile de simetrie ale orbitalilor. Combinațiile complexe se prezintă sub o *varietate de structuri* dintre care amintim:

- structura liniară sau unghiulară pentru compuși cu numărul de coordinație 2,

- structura plan-trigonală sau piramidă trigonală pentru combinații cu numărul de coordinație 3,
- structura tetraedrică, plan-pătrată sau plan-tetragonală sau plan-pentagonală pentru complecși cu număr de coordinație 4,
- structura bipiramidă trigonală, piramidă tetragonală sau plan-pentagonală pentru complecși cu numărul de coordinație 5,
- structura octaedrică sau prismă trigonală pentru complecși cu numărul de coordinație 6,
- structura corespunzătoare complecșilor cu numărul de coordinație 7,
- structura dodecaedrică sau antiprismă pătrată pentru complecși cu numărul de coordinație 8.

Pentru combinațiile complexe sunt posibile anumite *tipuri de izomerii*, din care amintim:

- *izomeria de ionizare*, care definește proprietatea unor combinații complexe, cu aceeași compoziție, de a forma ioni diferiți în soluție;
- *izomeria geometrică* care caracterizează complecșii cu aceeași formulă empirică, cu aceiași atomi donori coordinați în jurul ionului metalic central, dar se deosebesc prin distribuția spațială a liganzilor din sfera de coordinare: în forma *cis* (poziții alăturate) sau în forma *trans* (poziții opuse);
- *izomeria optică* explică proprietatea unor combinații complexe de a roti planul luminii polarizate spre dreapta (izomer *dextro*) și spre stânga (izomer *levo*) în funcție de particularitățile structurale ale moleculelor însăși (asimetrie moleculară, asimetrie atomică, coordinare de liganzi optic activi etc.);
- *izomeria de coordinare*, care apare atunci când atât anionul, cât și cationul sunt ioni complecși și depinde de repartizarea liganzilor între cele două sfere de coordinație;
- *izomeria de legătură*, care apare la combinațiile complexe care conțin, în sfera lor de coordinare, liganzi bifuncționali (NO_2^- , SCN^- , SeCN^- etc.) și care se pot lega de atomul metalic central fie printr-un atom, fie prin celălalt din gruparea respectivă.

8.2. NOMENCLATURA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Primele preocupări cu privire la denumirea științifică a combinațiilor complexe le-a avut Werner. El a propus următoarele reguli generale de denumire a combinațiilor complexe:

- dacă ionul complex are sarcină pozitivă (este cation), se citesc mai întâi liganzii (adenzii), cu prefixul care indică numărul lor, în limba greacă, apoi atomul central la numele căruia se adaugă diferite terminații după valența lui:

- a – pentru monovalenți;
- o – pentru bivalenți;
- i – pentru trivalenți;
- e – pentru tetravalenți;
- an – pentru pentavalenți;
- on – pentru hexavalenți;
- in – pentru heptavalenți;
- en – pentru octavalenți;

Se citește apoi sfera exterioară.

Exemplu: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ – diaminoargenta clorură;

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ – cloropentaaminocobalto clorură.

Ordinea de citire a liganzilor este: mai întâi se citește anionul (anionii), apoi substanțele neutre.

- Dacă ionul complex are sarcină negativă (este un anion), atunci se citește mai întâi cationul din sfera exterioară, după care urmează denumirea ionului complex, la care se adaugă terminația *at*.

Exemplu: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – potasiu hexacianoferoat;

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – potasiu hexacianoferiat;

$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ – sodiu hexanitrocobaltiat.

- Dacă ionul complex nu are sarcină electrică (combinații complexe neelectrolitice), citirea lor se face în mod analog, doar că la numele atomului central nu se mai adaugă terminație care să indice valența acestuia.

Exemplu: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – triclorotriamino cobalt.

- În cazul în care combinația complexă este alcătuită din doi ioni complecși se citește mai întâi cationul și apoi anionul complex.

Exemplu: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]_2[\text{PtCl}_6]$ – diaminoargenta hexacloroplatineat.

Nomenclatura propusă de Werner a avut o mare importanță, dar ea prezintă deficiențe, fiind destul de greoaie și permițând apariția mai multor denumiri pentru aceeași combinație complexă.

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (I.U.P.A.C.), a elaborat o serie de reguli generale de nomenclatură cu privire la combinațiile complexe, reguli adaptate pentru România în anul 1973, de Secția de Științe Chimice a Academiei Române:

- se citesc mai întâi anionii (fie ei complecși);
- se citesc mai întâi liganzii apoi atomul central;
- se indică numărul de oxidare și proporția constituenților. În acest scop se indică fie

sarcina atomului central, fie sarcina ionului întreg. Pentru proporția constituenților se folosesc prefixe numere grecești (mono, di, tri etc.);

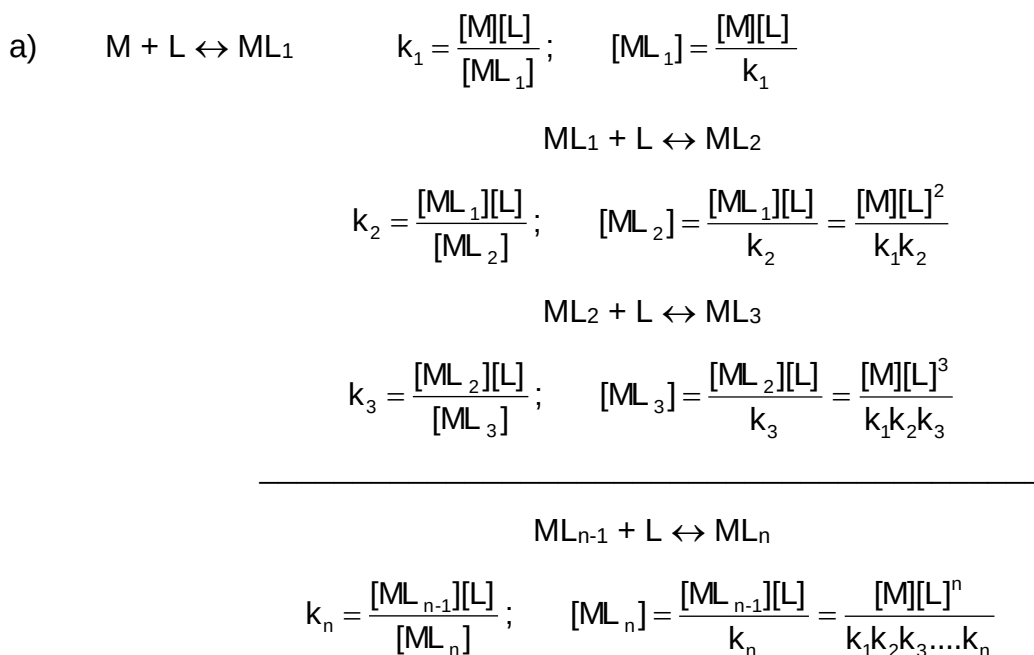
- ca terminații, anionilor li se dă terminația *at* iar cationilor și moleculelor nu li se dă nici o terminație distinctă.

<i>Exemplu:</i> $K_3[Fe(CN)_6]$	– hexacianoferat (III) de potasiu; – hexacianoferat (3-) de potasiu; – hexacianoferat de tripotasiu.
$K_4[Fe(CN)_6]$	– hexacianoferat (II) de potasiu; – hexacianoferat (4-) de potasiu; – hexacianoferat de tetrapotasiu.
$K_2[Pt(NO_2)_4]$	– tetranitroplatinat (2-) de potasiu.

8.3. FORMAREA ȘI STABILITATEA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

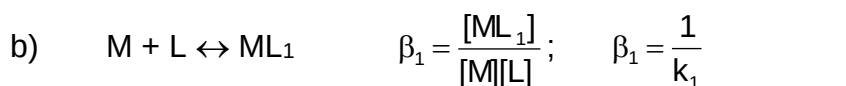
Formarea combinațiilor complexe: în mod obișnuit are loc în trepte.

Observație importantă: pentru calculele ulterioare se vor neglija sarcinile electrice ale metalului, ligandului și combinațiilor complexe. Se va nota cu k constanta de disociere (sau constanta de instabilitate) a combinației complexe, respectiv cu β constanta de formare (sau constanta de stabilitate) a combinației complexe. Astfel, între un ion de metal M și un ligand L în mod obișnuit complexării se formează în trepte, când au loc echilibre de forma:



Aceste echilibre de complexare sunt definite prin constantele de instabilitate.

Echilibrele de complexare mai pot fi abordate și în modul următor:



$$\beta_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2}; \quad \beta_2 = \frac{1}{k_1 k_2}$$



$$\beta_3 = \frac{[\text{ML}_3]}{[\text{M}][\text{L}]^3}; \quad \beta_3 = \frac{1}{k_1 k_2 k_3}$$



$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}; \quad \beta_n = \frac{1}{k_1 k_2 k_3 \dots k_n}$$

Se observă că fiecare constantă succesivă de formare (stabilitate) este egală cu inversul produsului constantelor succesive de disociere (instabilitate).

Se poate defini astfel constanta totală de formare (β) ca fiind inversul constantei totale de disociere (K).

$$\beta = \frac{1}{K} = \frac{1}{k_1 k_2 k_3 \dots k_n}$$

Formarea unei combinații complexe poate fi redată, în mod foarte general, printr-un echilibru de forma: $m \text{M} + n \text{L} \leftrightarrow [\text{M}_m \text{L}_n]$

unde: M este atomul central; L este ligandul; n este numărul sau cifra de coordinație a ligandului; m este numărul nucleelor atomilor centrali.

O astfel de combinație complexă este caracterizată prin:

$$\beta_{\text{M}_m \text{L}_n} = \frac{[\text{M}_m \text{L}_n]}{[\text{M}]^m [\text{L}]^n}$$

unde: $\beta_{\text{M}_m \text{L}_n}$ reprezintă *constantă stoichiometrică de stabilitate*, *constantă de formare* sau *constantă de asociere* în funcție de concentrație, numită și *constantă aparentă* sau *efectivă*;

[] – concentrațiile molare ale speciilor respective.

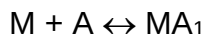
Cunoașterea valorilor constantelor de stabilitate, respectiv de instabilitate, prezintă o deosebită importanță în chimia analitică, pentru că:

- permit prevederea condițiilor optime pentru deplasarea totală a echilibrului spre dreapta;
- permit calcularea concentrațiilor diferitelor specii ale unei combinații în amestecurile de echilibru;

- permit clasificarea acestor combinații;
- permit determinarea tipului de legătură metal-ligand.

De obicei în mediul de reacție sunt prezenți și alți ioni străini care pot da la rândul lor echilibre chimice competitive cu speciile implicate în reacția de complexare studiată. Să considerăm că în afara metalului M se mai află ioni metalici străini de tip B, iar în afara ligandului L se mai află un ligand străin A. În soluție vor exista echilibre paralele de forma:

a)



$$\beta_{a1} = \frac{[MA_1]}{[M][A]}; \quad [MA_1] = \beta_{a1}[M][A]$$



$$\beta_{a2} = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2}; \quad [MA_2] = \beta_{a2}[M][A]^2$$



$$\beta_{a3} = \frac{[MA_3]}{[M][A]^3}; \quad [MA_3] = \beta_{a3}[M][A]^3$$



$$\beta_{an} = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}; \quad [MA_n] = \beta_{an}[M][A]^n$$

b)



$$\beta_{b1} = \frac{[BL]}{[B][L]}; \quad [BL] = \beta_{b1}[B][L]$$



$$\beta_{b2} = \frac{[B_2L]}{[B]^2[L]}; \quad [B_2L] = \beta_{b2}[B]^2[L]$$



$$\beta_{b3} = \frac{[B_3L]}{[B]^3[L]}; \quad [B_3L] = \beta_{b3}[B]^3[L]$$



$$\beta_{bm} = \frac{[B_mL]}{[B]^m[L]}; \quad [B_mL] = \beta_{bm}[B]^m[L]$$

Dacă vom lua în considerație efectele tuturor reacțiilor în care M și L intervin drept componenți ai unor procese de echilibru vom obține așa-zisele *constantele condiționale* (β'). De exemplu, pentru prima treaptă valoarea constantei condiționale este dată de

expresia:

$$\beta'_1 = \frac{[ML]}{[M'][L']},$$

unde: $[M']$ – reprezintă concentrația totală a metalului necomplexat; $[L']$ – concentrația totală de ligand necomplexat (în raport cu reacția principală).

Pentru calcularea constantelor condiționale se pot utiliza de exemplu, coeficienții Schwarzenbach, definiți de expresiile:

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M] + [MA] + [MA_2] \dots + [MA_n]}{[M]} = 1 + [A]\beta_{a1} + [A]^2\beta_{a2} + \dots + [A]^n\beta_{an}$$

$$\alpha_L = \frac{[L']}{[L]} = \frac{[L] + [BL] + [B_2L] + \dots + [B_mL]}{[L]} = 1 + [B]\beta_{b1} + [B]^2\beta_{b2} + \dots + [B]^m\beta_{bm},$$

unde $\beta_{a1}, \dots, \beta_{an}$ și $\beta_{b1}, \dots, \beta_{bm}$ sunt produșii de stabilitate succesivi; $[A], \dots, [A]^n$ și $[B], \dots, [B]^m$ sunt concentrațiile relative ale diverselor specii întâlnite în termenii $[M]$ respectiv $[L]$ luate ca unitate; B poate fi un ion de hidrogen sau un alt ion metalic prezent în soluție și capabil de a reacționa cu ligandul.

Pentru un complex de forma ML_n , avem:

$$\beta' = \frac{[ML]}{[M'][L']^n}, \quad \beta = \frac{[ML]}{[M][L]^n},$$

$$[ML] = \beta' [M'] [L']^n = \beta [M] [L]^n,$$

$$[M'] = \alpha_M [M]; \quad [L'] = \alpha_L [L]$$

În conformitate cu cele discutate mai sus, cea mai simplă relație pentru constanta condițională de stabilitate este de forma:

$$\beta' = \frac{\beta}{\alpha_M \alpha_L^n}.$$

iar pentru cazul general se verifică expresia:

$$\beta'_{M_m L_n} = \frac{\beta_{M_m L_n}}{\alpha_M^m \alpha_L^n}.$$

Combinațiile complexe pot conține unul sau chiar mai mulți atomi centrali fapt care explică existența complexelor mononucleari, ML_n și a complexelor polinucleari $M_m L_n$.

Principalul *criteriu cantitativ* pentru exprimarea stabilității sferei interioare a unei combinații complexe îl reprezintă constanta de instabilitate. Cu cât aceasta este mai mică, cu atât combinația complexă este mai stabilă.

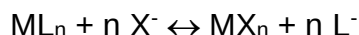
Alt criteriu de apreciere a *gradului de stabilitate* al unei combinații complexe este și constanta de stabilitate a complexului. Cu cât aceasta are o valoare mai mare cu atât și stabilitatea complexului este mai mare.

8.4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESELE GENERATOARE DE COMPLECȘI

Principalii factori care influențează echilibrele cu formare de complecși menționăm: influența liganzilor străini, influența ionilor metalici străini, influența pH-ului, influența agenților redox, influența agenților de precipitare, influența solventului.

8.4.1. INFLUENȚA LIGANZILOR STRĂINI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Pentru explicarea efectului liganzilor străini se consideră că, la soluția unui complex de formulă generală ML_n se adaugă un alt ligand X^- - cu proprietăți complexante față de M^{n+} . Reacția ce poate avea loc se scrie:



Constantele de instabilitate sau de disociație ale celor doi complecși vor fi date de expresiile:

$$K_{ML_n} = \frac{[M^{n+}][L^-]^n}{[ML_n]},$$

$$K_{MX_n} = \frac{[M^{n+}][X^-]^n}{[MX_n]},$$

unde: K_{ML_n} și K_{MX_n} reprezintă constantele de disociație sau de instabilitate a celor doi complecși ML_n și respectiv MX_n .

Concentrația de ioni metalici liberi din soluție, în prezența celor doi liganzi, se deduce conform relației:

$$[M^{n+}] = K_{ML_n} \cdot \frac{[ML_n]}{[L^-]^n} = K_{MX_n} \cdot \frac{[MX_n]}{[X^-]^n},$$

de unde reiese că în orice moment:

$$n [MX_n] = [L^-].$$

Ordonând termenii din relațiile de mai sus și ținând seama de ultima egalitate se poate scrie

$$\frac{K_{ML_n}}{K_{MX_n}} = \frac{n^n [MX_n]^{n+1}}{[ML_n][X^-]^n}.$$

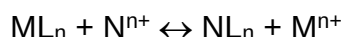
De aici se pot desprinde următoarele concluzii:

- pentru o anumită valoare a concentrației ionului străin, $[X^-]$, deplasarea lui L^- din complexul ML_n va fi cu atât mai evidentă cu cât K_{ML_n} este mai mare decât K_{MX_n} ;

- pentru anumită valoare a raportului K_{ML_n}/K_{MX_n} , această deplasare este funcție de concentrația ligandului străin $[X^-]$.

8.4.2. INFLUENȚA ALTOR IONI METALICI STRĂINI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Dacă la soluția complexului ML_n se adaugă un ion metalic N^{n+} care formează cu ligandul L^- o combinație complexă, atunci este posibil următorul echilibru:



Pentru acest echilibru avem următoarea expresie:

$$\frac{K_{ML_n}}{K_{NL_n}} = \frac{[NL_n]^2}{[ML_n][N^{n+}]},$$

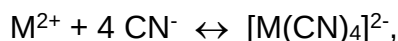
unde:

- K_{ML_n} și K_{NL_n} sunt constantele de instabilitate a celor doi complecși ML_n și respectiv NL_n ;
- pentru o anumită valoare a concentrației ionului metalic străin, $[N^{n+}]$, deplasarea lui M^{n+} din complexul ML_n va fi cu atât mai evidentă cu cât K_{ML_n} este mai mare decât K_{NL_n} ;
- pentru anumită valoare a raportului K_{ML_n}/K_{NL_n} , această deplasare este funcție de concentrația ionului metalic străin $[N^{n+}]$.

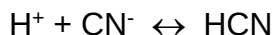
8.4.3. INFLUENȚA pH-ULUI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Efectul concentrațiilor ionilor H^+ sau al pH-ului intervine întotdeauna când liganzii sunt baze conjugate ale unor acizi slabi.

De exemplu, dacă are loc complexarea unui ion metalic bivalent cu anion CN^- , conform reacției:



atunci, dacă la soluție se adaugă acid tare, acesta duce la formarea acidului slab, care în mediu acid e aproape nedisociat, echilibrul deplasându-se spre stânga.



Influența pH-ului asupra echilibrelor generatoare de complecși oferă date importante referitoare atât la formarea și domeniul de predominanță a combinațiilor complexe cât și la *distrugerea selectivă a acestora*.

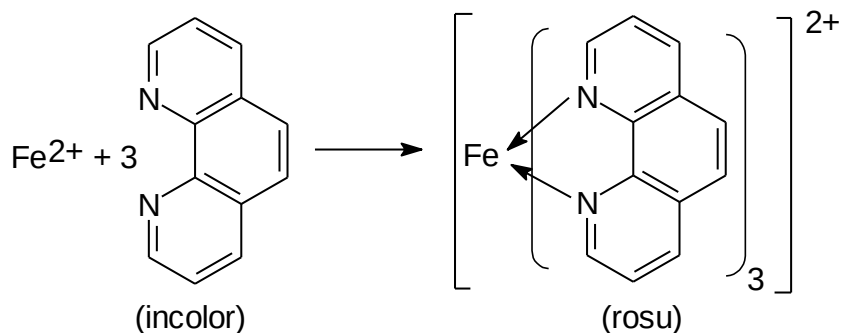
8.4.4. INFLUENȚA AGENȚILOR REDOX ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Potențialul normal aparent al oricărui sistem redox depinde, de concentrația ionilor din sistem, fapt pentru care reacțiile cu formare de complecși modifică în mod considerabil potențialul redox.

Odată cu formarea unei combinații complexe, concentrația ionului respectiv scade în măsură mai mare sau mai mică, în funcție de gradul de stabilitate al complexului format. Influența diferiților liganzi asupra potențialului redox este diferită și depinde, în principal, de natura ionului formator de complecși. Ca o regulă generală se poate menționa că, dacă forma oxidată se transformă în complecși, potențialul va scădea cu atât mai mult cu cât complexul care se formează este mai stabil, iar dacă forma redusă se transformă în complecși, potențialul va crește cu atât mai mult cu cât complexul format este mai stabil.

Dacă prin adăugarea unei substanțe anumite, se poate transforma în complex atât forma oxidată cât și cea redusă, *gradul de modificare a potențialului* va depinde de constantele de instabilitate ale celor două combinații complexe.

Din cele de mai sus rezultă că, însușirile redox ale diferitelor sisteme se vor modifica profund prin transformarea sub formă de complecși a unuia sau a ambilor ioni participanți la reacția redox.



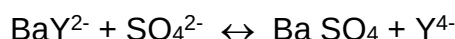
Ionii ferici nu dau reacția.

8.4.5. INFLUENȚA AGENȚILOR DE PRECIPITARE ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Pentru a studia influența agenților de precipitare asupra formării combinațiilor complexe să considerăm reacția de complexare a Ba^{2+} cu Complexon III (sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic):



Dacă în sistem se adaugă un agent de precipitare SO_4^{2-} , atunci cationii de bariu vor forma cu anionul sulfat sulfatul de bariu, precipitat alb, foarte stabil:



Echilibrul de complexare va fi deplasat spre stânga.

8.4.6. INFLUENȚA SOLVENTULUI ÎN ECHILIBRELE CU FORMARE DE COMPLECȘI

Multe combinații complexe sunt puțin stabile în solvenți cu constantă dielectrică mare (cum ar fi apa), dar se pot stabiliza ușor în solvenți cu constantă dielectrică mică (solvenți organici).

Astfel, pentru stabilizarea complecșilor metalici cu ditizona, aceștia sunt extrași în cloroform sau tetraclorură de carbon. În cazul formării $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ acesta se poate stabiliza prin extracție în alcool amilic și eter etilic.

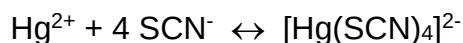
8.5. APLICAȚII ALE ECHILIBRELOR DE COMPLEXARE. MASCAREA ȘI DEMASCAREA IONILOR

Dacă în soluția unui ion legat într-un complex stabil se adaugă un reactiv analitic specific ionului respectiv iar ionul nu reacționează (fiind legat în complex), spunem despre acest ion că este mascat.

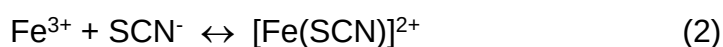
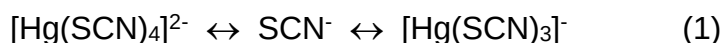
Dacă în soluția de mai sus se adaugă un reactiv capabil să reacționeze cu ionul respectiv și să formeze o combinație complexă mai stabilă decât combinația existentă în soluție, atunci este distrus primul complex și se formează cel de al doilea, fenomen cunoscut sub numele de demascare.

Exemplu:

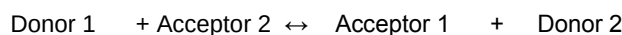
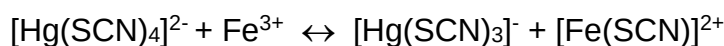
Într-o soluție în care se găsește anionul SCN^- se adaugă cation mercuric Hg(II) , când se formează complexul:



Adăugând în soluția acestui complex un reactiv specific pentru identificarea anionului SCN^- , acesta de cele mai multe ori nu este evidențiat. Dacă se adaugă fier(III), se formează o colorație roșie, ca urmare a demascării:



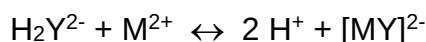
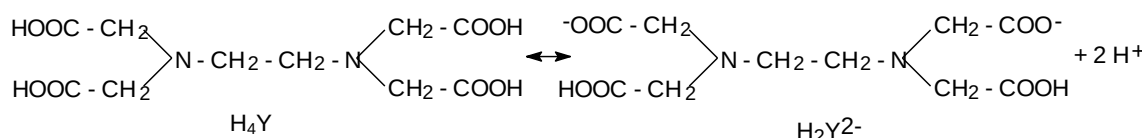
(complex roșu, solubil)



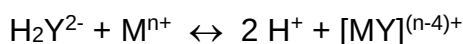
Anionul tiocianat este eliberat treptat din complexul cu mercur, pe măsură ce în soluție se adaugă un acceptor puternic pentru el, așa cum este fierul(III).

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\beta_2}{\beta_1}$$

Exemple de mascare și demascare se pot întâlni frecvent în analiza calitativă. Un caz frecvent este cel al complexonaților metalici formați între ionii metalici și EDTA (acidul etilendiaminotetraacetic).



sau, pentru cazul general:



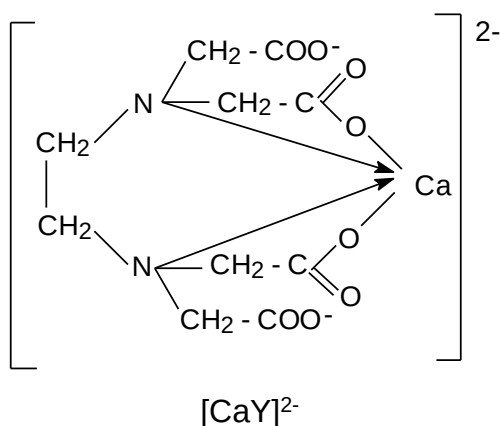
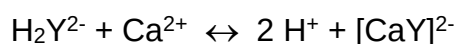
acest complex poate disocia conform ecuației:



$$K = \frac{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}{[\text{MY}]^{(n-4)+}}$$

EDTA este un ligand polidentat (posedă mai mulți atomi de nemetale cu dublete electronice neparticipante, atomi care pot funcționa ca puncte de coordinare). Combinațiile complexe ale acestui ligand sunt foarte stabile pentru că se formează heterocicluri cu 5 sau 6 atomi (care sunt foarte stabile).

Exemplu: formarea combinației complexe cu Ca^{2+} .

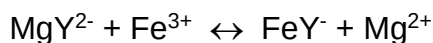


În tabelul următor sunt redacte constanțele de disociație ale complexșilor câtorva metale cu complexonul III.

Nr. crt.	Ion complex (Donor)	Cationul (Acceptor)	K	pK
1	LiEDTA ³⁻	Li ⁺	$1,42 \cdot 10^{-3}$	2,80
2	AgEDTA ³⁻	Ag ⁺	$5,06 \cdot 10^{-8}$	7,30
3	BaEDTA ²⁻	Ba ²⁺	$1,74 \cdot 10^{-8}$	7,76
4	SrEDTA ²⁻	Sr ²⁺	$2,34 \cdot 10^{-9}$	8,63
5	MgEDTA ²⁻	Mg ²⁺	$2,04 \cdot 10^{-9}$	8,69
6	CaEDTA ²⁻	Ca ²⁺	$2,58 \cdot 10^{-11}$	10,59
7	MnEDTA ²⁻	Mn ²⁺	$3,40 \cdot 10^{-14}$	13,47
8	FeEDTA ²⁻	Fe ²⁺	$3,54 \cdot 10^{-14}$	14,45
9	CoEDTA ²⁻	Co ²⁺	$7,90 \cdot 10^{-17}$	16,10
10	AlEDTA ⁻	Al ³⁺	$7,41 \cdot 10^{-17}$	16,13
11	CdEDTA ²⁻	Cd ²⁺	$3,30 \cdot 10^{-17}$	16,48
12	ZnEDTA ²⁻	Zn ²⁺	$2,63 \cdot 10^{-17}$	16,58
13	PbEDTA ²⁻	Pb ²⁺	$6,30 \cdot 10^{-19}$	18,20
14	NiEDTA ²⁻	Ni ²⁺	$3,54 \cdot 10^{-19}$	18,45
15	CuEDTA ²⁻	Cu ²⁺	$1,38 \cdot 10^{-19}$	18,86
16	HgEDTA ²⁻	Hg ²⁺	$7,10 \cdot 10^{-23}$	22,15
17	CrEDTA ⁻	Cr ³⁺	$1,00 \cdot 10^{-23}$	23,00
18	FeEDTA ⁻	Fe ³⁺	$8,00 \cdot 10^{-26}$	25,10

Conform datelor din tabel donorul cel mai puternic este complexul cel mai instabil (LiY³⁻), iar donorul cel mai slab este complexul cel mai stabil (FeY⁻). Fierul poate substitui, în concluzie, oricare alt ion metalic din complexii cu EDTA prezentați în tabel.

Exemplu:



Substituția este cu atât mai ușoară, cu cât diferența dintre constantele de instabilitate ale complexilor este mai mare.

9. ECHILIBRE CU FORMARE DE PRECIPITATE

9.1. CONSIDERATII GENERALE

Echilibrele de precipitare sunt acele echilibre în urma cărora se formează compuși greu solubili. În chimia analitică calitativă, un număr foarte mare de reacții de identificare și separare se bazează pe reacții de precipitare.

Aceste reacții cu formare de precipitate au loc în *sisteme heterogene*, constituite din două faze:

- o fază solidă, reprezentată de precipitatul format;
- o fază lichidă reprezentată de soluția saturată a ionilor precipitatului.

9.2. SOLUBILITATE. PRODUS DE SOLUBILITATE

Precipitatele greu solubile se comportă în soluție ca orice electrolit, adică prin dizolvarea în apă, ele disociază total, în soluție nu se mai găsesc moleculele lor, ci doar ionii liberi corespunzători.

Concentrațiile soluțiilor saturate sunt o măsură a solubilității substanțelor și se exprimă în diferite moduri:

- procentual – masa de substanță dizolvată (exprimată în grame) conținută în 100 g soluție;
- molar – cantitatea de substanță dizolvată (exprimată în moli) conținută într-un litru de soluție;
- masa de substanță dizolvată în 100 g solvent;
- masa de substanță dizolvată (exprimată în grame) conținută într-un litru de soluție etc.

Solubilitatea „S” reprezintă cantitatea (sau masa) maximă de substanță care poate fi dizolvată într-o anumită masă (sau volum) de solvent (sau soluție), la o temperatură dată.

În cazul cel mai general, echilibrele de precipitare – dizolvare sunt de forma:



De la stânga la dreapta echilibrul este de dizolvare, iar de la dreapta la stânga echilibrul este de precipitare.

Reversibilitatea acestei reacții se poate dovedi experimental, deoarece la echilibru cantitatea de substanță solidă care se dizolvă este egală cu cantitatea de substanță solidă care se formează prin interacția ionilor M^{n+} și N^{m-} , sau cu alte cuvinte viteza de dizolvare

este egală cu viteza de precipitare.

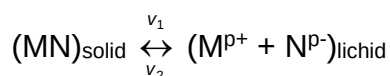
Din acest echilibru de bază se constată că este vorba de un echilibru dinamic pentru că partea de sare dizolvată se găsește total disociată în ionii respectivi, neputând să se pună în evidență molecule nedisociate de precipitat.

Echilibrul de precipitare este caracterizat de:

- V_1 = viteza de trecere a ionilor din faza solidă în faza lichidă (de dizolvare);
- V_2 = viteza de trecere a ionilor din faza lichidă în faza solidă (de precipitare).

Până la atingerea echilibrului $V_1 \neq V_2$. La atingerea echilibrului cele două viteze devin egale $V_1 = V_2$.

Pentru un precipitat simplu de forma MN:



$$V_1 = k_1; V_2 = k_2 \cdot a_M \cdot a_N.$$

La echilibru $V_1 = V_2$.

$$k_1 = k_2 \cdot a_M \cdot a_N.$$

$$a_M \cdot a_N = \frac{k_1}{k_2} = \text{const} = P_a$$

Unde P_a este produsul activităților ionilor din soluție la o temperatură dată.

În soluție saturată și pentru o anumită temperatură, produsul activităților ionilor din soluție este o constantă.

Pentru activitatea unui ion „i” în soluție există relația:

$$a_i = f_i \cdot C_i$$

$$P_a = a_M \cdot a_N = f_M \cdot [M^{p+}] \cdot f_N \cdot [N^{p-}].$$

$$\frac{P_a}{f_M \cdot f_N} = [M^{p+}] \cdot [N^{p-}] = P_s = \text{constant}.$$

- Unde:
- a_i = activitatea ionului „i” din soluție;
 - f_i = factorul de activitate al ionului „i”;
 - C_i = concentrația molară a ionului „i”.

Expresia produsului de solubilitate de mai sus este valabilă pentru toate substanțele formate din cationi și anioni cu aceeași valență.

Când compușii respectivi sunt formați din ioni cu valențe diferite, expresia produsului de solubilitate se complică deoarece dizolvarea unei molecule de tip $M_m N_n$ se face după relația:



Aplicând și acestui echilibru relația produsului activităților ionilor din soluție, se obține expresia:

$$P_a = a_M^m \cdot a_N^n = f_M^m \cdot [M^{n+}]^m \cdot f_N^n \cdot [N^{m-}]^n.$$

$$\frac{P_a}{f_M^m \cdot f_N^n} = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = P_s = \text{constant}.$$

P_s = produsul de solubilitate; pentru o anumită temperatură și în soluție saturată este tot o constantă, ca și produsul activităților.

Pentru precipitate sau săruri greu solubile soluția este foarte diluată, atunci factorii de activitate tind către unitate iar $P_s = P_a$, de aceea frecvent se folosește P_s și nu P_a .

P_s se găsește tabelat și caracterizează solubilitatea precipitatelor.

Deoarece nu există substanțe absolut insolubile, mărimea produsului de solubilitate niciodată nu este egală cu zero, ci va avea totdeauna o valoare bine definită, oricât de mică ar fi ea.

Valorile produșilor de solubilitate au fost determinate de diferiți autori, în condiții diferite și cu diverse metode de cercetare, de aceea aceste date diferă adeseori, însă în majoritatea cazurilor sunt destul de exacte și potrivite raționamentelor teoretice sau calculelor specifice chimiei analitice.

Orice precipitare *începe* din momentul când produsul concentrațiilor ionilor unui electrolit din soluție devin mai mari decât produsul de solubilitate respectiv. Ionii care depășesc această valoare se vor combina neîncetat cu formare de precipitat.

Orice precipitare „*încetează*” în momentul când relația produsului de solubilitate P_s , scade până la o valoare bine definită pentru toți electroliții greu solubili, cu alte cuvinte, o parte – mai mare sau mai mică - din ionii precipitatului vor rămâne în soluție. Deseori concentrația ionilor rămași în soluție este atât de mică încât nu mai perturbă unele operații ulterioare. În astfel de cazuri precipitarea se consideră *practic completă*. În mod obișnuit un ion este practic complet precipitat dintr-o soluție, când concentrația lui din sistem este mai mică decât 10^{-5} ioni g/L.

Dizolvarea precipitatelor este tot atât de importantă pentru analiza chimică ca la fel ca și formarea lor. Conform relației produsului de solubilitate, dizolvarea unui precipitat are loc numai atunci când produsul concentrațiilor ionilor respectivi din soluție, devine mai mic decât produsul de solubilitate al compusului dat. Deci, în procesul dizolvării unui precipitat se micșorează din soluție - printr-un mijloc oarecare - concentrația pentru cel puțin unul dintre ionii sau componentii precipitatului. În astfel de situații soluția devine nesaturată și se dizolvă o nouă cantitate de precipitat până când se satisface iarăși relația produsului de solubilitate.

9.3. CORELAȚIA DINTRE SOLUBILITATE ȘI PRODUS DE SOLUBILITATE

Pentru a stabili relația între solubilitate și produsul de solubilitate se fac următoarele observații:

- dacă se dizolvă 1 mol-gram de substanță M_mN_n într-un litru de soluție, se vor forma $(m + n)$ ioni-gram.
- dacă se dizolvă „S” moli substanță M_mN_n într-un litru de soluție, în soluție există $(m + n) \cdot S$ ioni-gram, deci $m \cdot S + n \cdot S$ ioni-gram.

$$[M^{n+}] = m \cdot S; [N^{m-}] = n \cdot S; P_s = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)}.$$

$$S^{(m+n)} = \frac{P_s}{m^m \cdot n^n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Relația leagă solubilitatea de produsul de solubilitate.

Dacă se cunoaște solubilitatea „S” a unui electrolit, se poate calcula produsul de solubilitate P_s al acestuia și invers, dacă se cunoaște valoarea produsului de solubilitate, se pot calcula concentrațiile diferiților ioni ai electrolitului în soluția sa saturată, precum și solubilitatea substanțelor studiate.

Solubilitatea este cu atât mai mică cu cât produsul de solubilitate este mai mic și cu cât precipitatul este mai insolubil.

Produsul de solubilitate este o constantă foarte utilă în alegerea agenților de precipitare. Când se urmărește ca o precipitare să fie completă, se alege agentul de precipitare astfel încât să rezulte compuși greu solubili cu produsul de solubilitate cel mai mic.

Între solubilitate și produsul de solubilitate există o permanentă corelație funcție de tipul și *natura* electrolitului discutat.

Din acest tip de electroliti greu solubili, cu largi aplicații analitice, dăm următoarele exemple: AgX ($X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$); MCO_3 ($M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$); MC_2O_4 ($M^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$); MSO_4 ($M^{2+} = Ba^{2+}, Pb^{2+}$); $MCrO_4$ ($M^{2+} = Ba^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}$); MS ($M^{2+} = Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}$); MPO_4 ($M^{3+} = Bi^{3+}$), $KClO_4$ etc.

9.4. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ O PRECIPITARE COMPLETĂ

Echilibrele de precipitare sunt echilibre care se realizează în sisteme heterogene, constituite din două faze (una solidă și una lichidă). Cu alte cuvinte urmărim în mod distinctiv factorii care acționează în faza solidă și factori care acționează în faza lichidă.

9.4.1. FACTORII CARE ACȚIONEAZĂ ÎN FAZA SOLIDĂ

Dintre principalii factori care acționează în faza solidă amintim: polimorfismul, hidratarea, reacția chimică, dimensiunea particulelor precipitatului.

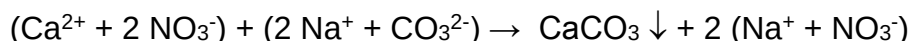
Polimorfismul

Reprezintă proprietatea unor substanțe de a cristaliza în mai multe forme, unele mai insolubile și deci mai stabile, altele mai solubile și deci mai instabile.

Exemplu: Carbonatul de calciu se află în natură sub două forme de cristalizare:

- *calcit* – care cristalizează în sistem trigonal, iar la 60°C are solubilitatea $S = 0,028 \text{ g/L}$;
- *aragonit* – care cristalizează în sistem cubic, iar la 60°C are solubilitatea $S = 0,041 \text{ g/L}$;

Dacă se urmărește precipitarea azotatului de calciu cu carbonat de sodiu:



atunci ar fi normal să se obțină forma mai insolubilă, deci calcitul. În practică se constată că dacă soluția conține impurități (ioni de stronțiu, bariu, plumb) atunci nu mai apare calcitul ci aragonitul. Abia după câteva ore aragonitul se dizolvă și apare calcitul.

Hidratarea substanțelor

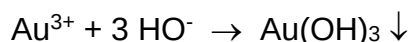
În chimia analitică întâlnim adesea săruri anhidre și săruri hidratate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

De obicei formele hidratate sunt mai solubile decât formele anhidre corespunzătoare.

În funcție de temperatură se pot constata uneori anomalii de comportament. Astfel, sulfatul de calciu anhidru este mai solubil în apă în stare anhidră decât în stare hidratată, la temperaturi mai mici de 42°C. Peste această temperatură solubilitatea se inversează.

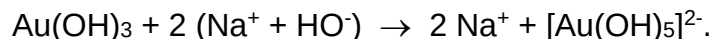
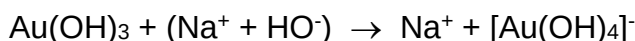
Reacția chimică

În cazul în care se urmărește precipitarea Au(III) ca hidroxid:



$$K = \frac{[\text{Au}^{3+}][\text{HO}^-]^3}{[\text{Au}(\text{OH})_3]}$$

Se observă că în conformitate cu ecuația, dacă se urmărește precipitarea totală, ar fi indicat să se adauge în exces anioni HO^- . În realitate, dacă peste precipitat se adaugă hidroxid de sodiu, se produce solubilizarea acestuia cu formare a complexilor solubili:



Dimensiunea particulelor de precipitat

Experimental s-a constatat că există diferențe de solubilitate între particulele mici și mari: cu cât particulele unui precipitat sunt mai mici, cu atât au o solubilitate mai mare. Acest lucru se poate explica prin interacțiunile care au loc la suprafața de separare între precipitat și lichid. Suprafața scade cu creșterea dimensiunilor cristalelor.

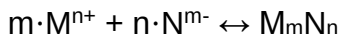
9.4.2. FACTORII CARE ACȚIONEAZĂ ÎN FAZA LICHIDĂ

Dintre principalii factori care acționează în faza lichidă amintim: ionul comun, efectul de sare (sau tăria ionică), pH-ul (sau aciditatea), agenții de complexare, solventul.

Influența ionului comun

Atunci când se urmărește precipitarea cantitativă a unui ion, agentul de precipitare se adaugă în exces. Aceasta datorită faptului că odată cu creșterea concentrației ionului comun în soluție scade solubilitatea precipitatului.

Expresii valabile pentru cazul în care anionul și cationul sunt introduși în soluție în cantități echivalente sunt:



$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = m^m \cdot n^n \cdot S^{(m+n)}.$$

$$S^{(m+n)} = \frac{P_s}{m^m \cdot n^n}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}$$

Dacă se precipită din soluție ioni metalici cu exces de anioni, atunci solubilitatea precipitatului scade și această solubilitate se calculează pornind de la expresia produsului de solubilitate:

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = m^m \cdot S^m \cdot [N^{m-}]^n.$$

$$S^m = \frac{P_s}{m^m \cdot [N^{m-}]^n}$$

$$S = \sqrt[m]{\frac{P_s}{m^m \cdot [N^{m-}]^n}}$$

Atunci când cationul este introdus în exces:

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = m^m \cdot S^m \cdot [N^{m-}]^n.$$

$$S^n = \frac{P_s}{n^n \cdot [M^{n+}]^m}$$

$$S = \sqrt[n]{\frac{P_s}{n^n \cdot [M^{n+}]^m}}$$

Influența efectului de sare

Efectul de sare sau tăria ionică este datorată *ionilor necomuni*, adică *ionilor străini de precipitat* sau *inerți*. Ea conduce la creșterea solubilității electroliților greu solubili și anume într-o măsură cu atât mai mare cu cât este mai mare *concentrația* și *sarcina* acestor ioni.

De exemplu, dacă se adaugă ioni străini la soluția saturată provenită de la o sare de tip MN, care se află în echilibru cu precipitatul său, atunci tăria ionică μ a soluției va crește și în consecință f_+ și f_- vor *scădea*. Valoarea produsului de solubilitate funcție de activități P_a , trebuie să rămână constantă la o temperatură dată și se deduce conform expresiei:

$$P_a = [M^{p+}][N^{p-}] \cdot f_+ \cdot f_- = [M^{p+}][N^{p-}] \cdot f_{\pm}^2$$

$$P_s = \frac{P_a}{f_+ \cdot f_-} = \frac{P_a}{f_{\pm}^2}$$

Însă micșorându-se termenii $f_+ \cdot f_-$, adică pătratul coeficientului de activitate mediu $f_{\pm}^2$, trebuie - în mod obligatoriu - ca produsul concentrațiilor $[M^{p+}][N^{p-}]$ să crească, pentru ca P_a să rămână cu valoare neschimbată. De aceea este nevoie să se dizolve o nouă cantitate de precipitat și în consecință efectul ionilor străini se manifestă prin *mărirea solubilității precipitatelor*.

Pentru un precipitat de tip M_mN_n aplicând relația care definește produsul de solubilitate în funcție de activitate și respectiv de tăria ionică, se obține:

$$P_a = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n \cdot f_+^m \cdot f_-^n = [M^{n+}]^m [N^{m-}]^n \cdot f_{\pm}^{m+n},$$

de unde:

$$[M^{n+}]^m \cdot [N^{m-}]^n = \frac{P_a}{f_{\pm}^{m+n}} = P_s.$$

Deci, în cazul oricărei formule de calculare a solubilității sau a produsului de solubilitate, pentru a evidenția efectul ionilor necomuni necesită corectarea concentrațiilor cu coeficienții de activitate, mai ales pentru acei electroliți de solubilitate medie și, pentru cei cu solubilitate peste 10^{-2} moli/L.

Efectul de sare sau efectul salin trebuie luat în considerație, mai ales, la determinarea unui anumit ion dintr-o soluție, care conține cantități mari de electroliți puternic disociați. Astfel de situații apar în mod frecvent la analiza produșilor naturali sau

sintetici, precum și atunci când se folosesc cantități mari de reactanți, în anumite stadii sau etape de analiză, și apoi trebuie create condițiile unei precipitări.

Din cele de mai sus rezultă că, în general, solubilitatea electroliților greu solubili scade cu creșterea concentrației ionilor comuni și crește odată cu mărirea concentrațiilor ionilor necomuni. Însă, se evită adăugarea unei mari cantități de ioni comuni la o precipitare și din cauză că alături de ei se introduc în sistem și ioni necomuni care produc efecte contrare. Totuși, aceste influențe sunt depășite de efectele ionilor comuni, dacă se respectă anumite condiții de lucru bine determinate.

Influența pH-ului

Aciditatea soluției sau pH-ul are o influență deosebită în cazul precipitării sărurilor acizilor slabi sau în cazul precipitării amfoliților, dar are o influență nesemnificativă în cazul precipitării sărurilor acizilor tari.

Exemplu:

A. În cazul precipitării hidroxizilor cu caracter amfoter, se formează precipitate care pot disocia atât ca acizi cât și ca baze. Pentru a deduce corelația dintre solubilitatea unui hidroxid amfoter și pH-ul soluției se consideră compusul simplu de forma MOH, care poate funcționa fie ca acid, fie ca bază și la care pot interveni echilibrele:



$$K_a = \frac{[\text{MO}^-][\text{H}^+]}{[\text{MOH}]}; \quad K_b = \frac{[\text{M}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MOH}]}$$

$$P_{s_1} = [\text{MO}^-][\text{H}^+]; \quad P_{s_2} = [\text{M}^+][\text{OH}^-].$$

Solubilitatea S, va fi dată de relația:

$$S = [\text{MOH}] + [\text{M}^+] + [\text{MO}^-] = [\text{MOH}] \cdot \left(1 + \frac{K_b \cdot [\text{H}^+]}{K_w} + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} \right).$$

În foarte multe cazuri solubilitatea [MOH] este foarte mică și neglijabilă în raport cu [MO⁻] respectiv [M⁺] și deci, solubilitatea acestui hidroxid se poate considera egală cu suma concentrațiilor ionilor existenți în soluție.

Adică:

$$S = [\text{M}^+] + [\text{MO}^-] = \frac{P_{s_2}}{[\text{OH}^-]} = \frac{P_{s_1}}{[\text{H}^+]}$$

Înlocuind cele două concentrații prin valorile deduse din produsele de solubilitate, și ținând cont că $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ adică $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ atunci obținem:

$$S = \frac{P_{s_2}}{K_w} \cdot 10^{-\text{pH}} + P_{s_1} \cdot 10^{\text{pH}};$$

Deoarece ne interesează precipitarea hidroxizilor cu caracter amfoter și nu disocierea ca acid, înseamnă că putem neglija termenul al doilea, caz în care relația devine:

$$S = \frac{P_{s_2}}{K_w} \cdot 10^{-pH}.$$

Generalizând cele de mai sus, pentru compuși de tipul $M(OH)_n$ obținem relația:



$$P_{s_1} = [M^{n+}][HO^-]^n; \quad P_{s_2} = [MO_n^{n-}][H^+]^n.$$

$$S = [M^{n+}] + [MO_n^{n-}] = \frac{P_{s_2}}{[OH^-]^n} + \frac{P_{s_1}}{[H^+]^n} = \frac{P_{s_2} [H^+]^n}{K_w^n} + \frac{P_{s_1}}{[H^+]^n} = \frac{P_{s_2}}{K_w^n} \cdot 10^{-npH} + P_{s_1} \cdot 10^{npH}$$

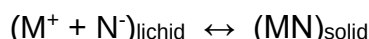
Deoarece ne interesează precipitarea hidroxizilor cu caracter amfoter și nu disocierea ca acid, înseamnă că putem neglija termenul al doilea, caz în care relația devine:

$$S = \frac{P_{s_2}}{K_w^n} \cdot 10^{-npH}$$

Această relație este utilizată pentru calcularea pH-ului de precipitare a hidroxizilor cu caracter amfoter.

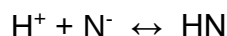
B. Influența pH-ului asupra formării sau dizolvării precipitatelor de săruri, provenite de la acizii slabi, depinde de valoarea produselor de solubilitate ale sărurilor respective, de *constantele de disociere* ale acizilor slabi respectivi ($K_1, K_2, \dots, K_n$) și de concentrațiile în ioni de hidrogen ale mediilor de lucru.

În cazul unui echilibru simplu de precipitare:



$$P_s = [M^+][N^-]; \quad S = [M^+] = \frac{P_s}{[N^-]_{\text{echilibru}}}.$$

Dacă în soluția acestui echilibru se adaugă acid tare (respectiv protoni), anionul N^- provenind de la un acid slab, se vor protona și va rezulta un al doilea echilibru de protonare.



$$K_a = \frac{[H^+][N^-]_{\text{echilibru}}}{[HN]_{\text{echilibru}}}; \quad [HN]_{\text{echilibru}} = \frac{[H^+][N^-]_{\text{echilibru}}}{K_a};$$

$$[N^-]_{\text{echilibru}} = [N^-]_{\text{inițial}} - [HN]_{\text{echilibru}} = S - \frac{[H^+][N^-]_{\text{echilibru}}}{K_a};$$

$$[N^-]_{\text{echilibru}} = \frac{S}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} = \frac{P_s}{S}; \quad S = \sqrt{P_s \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right)}$$

Pentru acizi foarte slabi disocierea este practic inexistentă și atunci:

$$S = \sqrt{P_s \frac{[H^+]}{K_a}}; \quad S = \sqrt{P_s \frac{10^{-pH}}{K_a}}$$

În cazul sărurilor de tip M_mN_n relația care însumează toate cele de mai sus, va fi de forma:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m n^n} \left(1 + \frac{10^{-pH}}{K_{a1}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{10^{-3pH}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} + \dots + \frac{10^{-npH}}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}\dots K_{an}} \right)^n}$$

Deci, solubilitatea sărurilor provenite de la acizi slabi este cu atât mai mare cu cât produsul de solubilitate este mai mare, cu cât $[H^+]$ este mai mare și cu cât constantele de aciditate sunt mai mici.

Când nu se urmărește o foarte mare precizie în determinarea pH-ului optim de precipitare se poate utiliza următoarea relație simplificată:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n} \left(\frac{[H^+]^n}{K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n} \right)^n}, \text{ respectiv:}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n} \left(\frac{10^{-npH}}{K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_{n-1} \cdot K_n} \right)^n}$$

Influența solventului

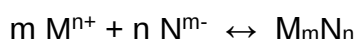
În general multe precipitate au solubilitate mare în solvenți cu constantă dielectrică mare, așa cum este apa. Totuși solubilitatea acestor substanțe poate să scadă dacă la soluția apoasă se adaugă solvent cu constantă dielectrică mică, așa cum sunt solvenții organici.

Așa se explică faptul că sulfatul de plumb și sulfatul de calciu se separă în mod cantitativ din sisteme care conțin 20% și respectiv 50% alcool etilic.

Majoritatea substanțelor anorganice devin mult mai insolubile dacă se adaugă la soluția lor apoasă și saturată un solvent organic ca: alcool etilic, alcool metilic, acetonă, dioxan etc. Acest fenomen se explică prin micșorarea constantei dielectrice a mediului, care atrage după sine combinarea mai rapidă a ionilor din sistem.

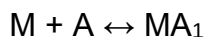
Influența agenților de complexare

Să considerăm o reacție de precipitare generală, de forma:



Dacă în soluție se adaugă un agent de complexare (un ligand A), capabil să

formeze cu ionii metalului M^{n+} combinații complexe stabile, atunci solubilitatea precipitatului crește.



$$\beta_1 = \frac{[MA_1]}{[M][A]}; \quad [MA_1] = \beta_1 [M][A]$$



$$\beta_2 = \frac{[MA_2]}{[M][A]^2}; \quad [MA_2] = \beta_2 [M][A]^2$$



$$\beta_{a3} = \frac{[MA_3]}{[M][A]^3}; \quad [MA_3] = \beta_3 [M][A]^3$$



$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M][A]^n}; \quad [MA_n] = \beta_n [M][A]^n$$

$$[M]_{\text{totala}} = [M] + [MA] + [MA_2] + \dots + [MA_n] = [M] \cdot (1 + [A]\beta_1 + [A]^2\beta_2 + \dots + [A]^n\beta_n) = [M] \cdot \Psi$$

Pentru complexul considerat:

$$P_s = [M]^m \cdot [N]^n$$

$$P_s \cdot \Psi^m = [M]_{\text{tot}}^m [N]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m n^n}} \Psi^m$$

Dacă complexii formați între ionul metalic și ligandul A sunt instabili, atunci constantele de formare $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$, au valoare mică, întreaga sumă Ψ tinde către unitate, iar solubilitatea se calculează cu relația cunoscută.

9.4.3. INFLUENȚA ALTOR FACTORII ASUPRA ECHILIBRELOR DE PRECIPITARE

Influența temperaturii

Pentru orice reacție cu formare de compuși greu solubili, cantitatea precipitată este determinată și de valoarea produsului de solubilitate. Acest produs este constant numai dacă *temperatura* rămâne neschimbată, deoarece odată cu schimbarea temperaturii se modifică și P_s . Totuși, precipitățile se efectuează, de obicei, la cald pentru a se obține precipitate mai cristaline, mai pure, mai ușor filtrabile, mai ușor de spălat, precum și evitarea formării de soluții coloidale. Deoarece ridicarea temperaturii T , duce la creșterea solubilității sării, menționăm că există un număr mare de reacții de precipitare pentru care

solubilitatea, într-un anumit interval de temperatură, crește relativ puțin și deci, efectul său într-o primă aproximație se poate neglija. Există și un grup destul de numeros de compuși, pentru care solubilitatea precipitatelor respective crește în mod considerabil cu temperatura și în asemenea cazuri precipitarea, filtrarea sau spălarea precipitatelor se va face la rece.

Influența timpului

Timpul t, de asemenea, exercită influențe apreciabile asupra precipitatelor. În mod general se constată că pentru toate precipitățile este necesar un anumit timp, în vederea formării, creșterii sau aglomerării particulelor, precum și în vederea sudării sau cimentării lor reciproce. Acest interval de timp optim se stabilește în mod experimental și variază, de regulă, de la câteva minute la câțiva ore. Prin mărirea exagerată a procesului de învechire sau de îmbătrânire a precipitatelor, unele devin mai insolubile. Creșterea insolubilității funcție de timp conduce și la o serie de concluzii eronate, motiv pentru care se recomandă a nu se lăsa precipitatele neanalizate mai multe zile. Procesul de învechire al precipitatelor se accentuează și mai mult dacă intervin și alți factori ca: influența temperaturii (îmbătrânirea termică), transformările succesive în compuși stabili etc.

Influența luminii

Sunt numeroase exemple de precipitate (halogenuri de argint etc.) sau de agenți de precipitare (azotatul de argint etc.) care se descompun sub *influența luminii*, motiv pentru care se iau anumite precauții de lucru, precum și conservarea lor la întuneric sau în vase speciale.

Influența presiunii

Solubilitatea multor substanțe descrește cu creșterea *presiunii*. S-a mai constatat că efectul presiunilor moderate asupra solubilității substanțelor solide este foarte mic și deci, neglijabil.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Popa, I. A. Paralescu, Chimie analitică, Editura Didactică și Pedagogică, București 1977.
2. L. Kékedy, Chimie analitică calitativă, Editura Scrisul Românesc, Craiova, 1982.
3. L. Roman, R. Săndulescu, Chimie analitică, Vol I și II, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1999.
4. V. Dorneanu, M. Stan, M. Miftode, Curs de Chimie analitică, Reprografia I. M. F. Iași, 1989.
5. L. Roman, Chimie analitică calitativă, Litografia I. M. F. Cluj, 1973.
6. R. Ripan, E. Poper, C. Liteanu, Chimie analitică calitativă, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1963.
7. S. Savencu, A. Bordea, J. Linde, A. Luca, Chimie analitică calitativă, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1963.
8. C. Liteanu, Chimie analitică cantitativă, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1962.
9. Maria Pleniceanu, Chimie analitică calitativă și cantitativă, Editura Universitaria, Craiova, 1995.
10. V. Magearu, Chimie analitică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979.
11. D. J. Pietrzyk, C. W. Frank, Chimie analitică, Editura Tehnică, București, 1989.

Pentru comenzi și informații, contactați:
Editura Universitaria
Departamentul vânzări
Str. A.I. Cuza, nr. 13, cod poștal 200585
Tel. 0251598054, 0746088836
Email: editurauniversitaria@yahoo.com
marian.manolea@gmail.com
Magazin virtual: www.editurauniversitaria.ro